

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2 775 864

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 98 02940

51 Int Cl⁶ : H 05 H 1/48

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 06.03.98.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 10.09.99 Bulletin 99/36.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : ETUDES CHIMIQUES ET PHYSI-
QUES Société à responsabilité limitée — FR.

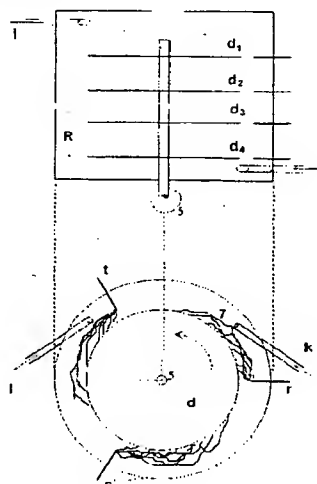
72 Inventeur(s) : CZERNICHOWSKI ALBIN et CZERNI-
CHOWSKI PIOTR.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 DISPOSITIF A DECHARGES ELECTRIQUES FROIDES ET SES APPLICATIONS POUR TRAITER DES GAZ,
DES VAPEURS ET/OU DE LA MATIERE SOLIDE OU LIQUIDE DISPERSEE.

57 L'invention concerne un procédé et un dispositif per-
mettant de produire un plasma hors équilibre à une pression
allant du vide primaire jusqu'à plusieurs bars en vue d'un
traitement de la matière (épuration ou conversion). Il consis-
te à allonger très rapidement les arcs 7 établis entre les
électrodes fixes r, s, t et au moins une électrode mobile d en
écartant les pieds d'arcs accrochés sur l'électrode mobile
et/ ou en glissement sur ces électrodes fixes, ceci pour éti-
rer les pieds d'arcs de façon à balayer le gaz contenu dans
le réacteur R par un plasma hors d'équilibre thermique et
pour y stimuler des réactions chimiques spécifiques.



BEST AVAILABLE COPY

FR 2 775 864 - A1



L'invention ici décrite propose un dispositif à décharges électriques de haute tension et de courant relativement faible ainsi que ses multiples applications pour traiter des gaz afin de les purifier et/ou les convertir.

Pour un traitement plasma-chimique, par exemple une destruction des molécules polluantes, l'action bénéfique des décharges électriques "froides" (nous les appelons également "arcs" pour les courants inférieurs à 10 Ampères) a été démontrée depuis longtemps dans la littérature scientifique. Un générateur de plasma hors équilibre a été conçu, voir BF 88.14932 (2.639.172), pour traiter de forts débits de gaz circulant à très grande vitesse à proximité d'un système d'électrodes immobiles. Le gaz doit se déplacer à la proximité des électrodes immobiles de façon à pousser les pieds de décharges à une vitesse locale de 10 m/s au minimum. Les dispositifs de laboratoire ou les pilotes ont été présentés dans de nombreuses publications et brevets. Dans cette structure, seule, une petite partie du volume du gaz à traiter vient en contact avec les espèces actives produites dans la décharge. Malheureusement le rendement de l'opération s'en ressent. Il a aussi été constaté qu'il est difficile de développer plus de 5 kW par couple d'électrodes. Donc, pour traiter un volume important de gaz, il serait nécessaire de mettre en batterie un nombre important de modules, chacun accompagné d'un système d'accélération du gaz à la proximité des électrodes. Néanmoins cette opération rendrait l'installation assez complexe. La mise en oeuvre d'un tel générateur, capable de travailler selon des critères industriels, n'avait jamais encore été réalisée faute d'une technologie satisfaisante. En tenant compte de ces défauts, nous avons imaginé un principe nouveau, ci-dessous décrit, de décharges électriques qui glissent sur des électrodes mobiles.

Le nouveau dispositif, appelé GlidArc II, est basé sur les décharges électriques qui glissent sur au moins deux électrodes dont une au minimum est mobile. Les électrodes sont agencées de façon à former une structure mobile qui peut être divergente, mais cette dernière disposition n'est qu'optionnelle. Le gaz circule de façon quasi indépendante par rapport à la structure des électrodes, par exemple le long d'une des électrodes, ou dans un sens perpendiculaire au mouvement de l'électrode mobile, ou encore autrement. Le flux de gaz peut aussi participer au déplacement de pieds d'accrochage de la décharge qui, par exemple, glisse le long d'une des électrodes. Les électrodes en regard présentent quelque part une distance minimale, quelque soit leur disposition géométrique. C'est là qu'arrive un amorçage électrique si la tension appliquée aux électrodes dépasse la tension de claquage diélectrique. Tout de suite après ce claquage, un petit volume de plasma, formé entre les électrodes, est entraîné par le mouvement d'une électrode par rapport à l'autre. Cet entraînement est éventuellement aidé par un flux de gaz. La vitesse de déplacement de la décharge dépend principalement de la vitesse de déplacement mécanique d'une (ou deux) électrode(s). La colonne de plasma commence à s'allonger et, en même temps, la tension aux bornes croît. Durant cette phase initiale, la décharge (l'arc) est en régime proche de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire qu'en chaque point du plasma, la température des électrons T_e est voisine de la température du gaz T_0 . Ce régime résulte de la fréquence élevée de collisions électrons-molécules et de la puissance électrique fournie par unité de longueur de la décharge, celle-ci étant suffisante pour compenser les pertes

radiales par conduction thermique. Cette phase d'équilibre se poursuit avec la décharge qui continue de s'allonger jusqu'au moment où le courant atteint sa valeur maximale. A partir de ce moment, la puissance électrique dissipée diminue, alors que les pertes par conduction thermique continuent d'augmenter. La décharge entre alors dans sa phase de déséquilibre thermique et on constate une chute importante de la température T_0 du gaz. Par contre la température des électrons reste très élevée. Par suite de la diminution de la température du gaz T_0 , les pertes de chaleur diminuent, la longueur du plasma hors équilibre peut alors continuer de croître jusqu'au moment où les pertes de chaleur deviennent supérieures à la puissance disponible dans la décharge qui s'éteint. Une nouvelle décharge s'établit entre les points les plus proches des deux électrodes, et le cycle recommence.

La seconde phase de vie de la décharge, celle de déséquilibre thermique et électrique pendant laquelle jusqu'à 80 % d'énergie est injectée, s'avère particulièrement intéressante pour stimuler une réaction chimique. Les décharges actives, ainsi créées dans le dispositif GlidArc II, peuvent balayer presque tout le flux gazeux, sans qu'il soit nécessaire d'accélérer ce flux de gaz à proximité des électrodes. La vitesse de déplacement de la décharge glissante est donc indépendante du débit et de la vitesse du gaz.

Les nouveaux réacteurs pourront être utilisés pour le traitement des grands débits de gaz dans les systèmes à multi-étages, sans que ces gaz soient obligatoirement comprimés entre les étages ou bien poussés/tirés par des compresseurs et/ou des pompes coopérant avec des buses inter-étage de mise en vitesse. Les gaz peuvent être traités dans les structures développées

de GlidArc II, alimentées simultanément dans un réacteur de volume relativement réduit, contenant un certain nombre de décharges concomitantes et successives entre des électrodes. Ces électrodes se déplacent rapidement, les unes par rapport aux autres, de façon à allonger chaque décharge jusqu'au passage à la phase hors d'équilibre thermique, suivie de l'extinction et du réamorçage entre les électrodes voisines. L'allongement des décharges, devenu indépendant du débit et surtout de la vitesse de déplacement du gaz (vitesse qui peut être faible lors du passage dans la zone activée par les décharges) permet ainsi d'assurer que la quasi totalité de l'effluent gazeux est soumise aux électrons, aux ions, aux radicaux et aux particules lourdes excitées par la décharge. Ceci permet d'atteindre l'effet chimique recherché. A la suite d'une diffusion rapide et de turbulences aérodynamiques, ces espèces actives, ayant un temps de vie relativement long, arrivent à parsemer l'espace qui n'est pas directement touché par les décharges. Ces phénomènes contribuent aussi à l'activité extraordinaire de ces décharges.

La description qui suit permettra de mieux comprendre le mode de fonctionnement et la portée de la présente invention. La Figure 1 représente un mode de réalisation du dispositif selon l'invention. Une décharge de haute tension et de faible intensité (quelques Ampères) est établie entre l'extrémité 2 d'une électrode fixe 1 et un point 4' d'une seconde électrode dentée 3. La tension appliquée entre les électrodes 1 et 3 est celle du secondaire 6" du transformateur 6 dont le primaire 6' est relié en 8 au réseau. Le pied de la décharge 4' est écarté à très grande vitesse de l'extrémité 2 de l'électrode 1 de façon à allonger rapidement la décharge et à déplacer le pied de décharge mobile en 4". Ce déplacement rapide s'obtient, par exemple, par rotation de l'électrode

3 autour de l'axe 5. La décharge 7 est ainsi étirée sur une grande longueur et balaie la zone périphérique de l'électrode mobile. Lorsque le courant a atteint sa valeur maximale, la puissance commence à décroître et la décharge entre dans sa phase de déséquilibre thermique. Durant cette phase, la température des électrons T_e est considérablement supérieure à la température des particules lourdes du gaz T_0 . Lorsque la longueur de la décharge continue de croître et que la tension sinusoïdale au secondaire 6" du transformateur 6 décroît, la décharge s'éteint puis se réamorçait entre l'électrode fixe 1 et la partie 4' la plus proche de l'électrode 3, puis le cycle recommence. A titre d'exemple, nous avons constaté sur une électrode 3 circulaire de 150 mm de diamètre tournant à une vitesse comprise entre 50 et 1000 rad/s, que la zone affectée par la décharge diffuse peut s'étendre sur plus de 2 rad à partir de l'extrémité 2 de l'électrode 1. Nous avons également remarqué qu'il n'est pas nécessaire que l'électrode mobile soit dentée comme représenté à la Fig. 1. Il suffit en effet de quelques petites irrégularités de surface pour que le pied de décharge soit "accroché" et se déplace avec le disque à grande vitesse. Le gaz à traiter ne doit plus, comme dans le cas du GlidArc précédent, servir à entraîner la décharge. On peut donc soit remplir de gaz l'espace annulaire du réacteur compris entre le disque tournant et la paroi du réacteur et traiter un certain volume de gaz pendant un temps déterminé, soit introduire un débit désiré de gaz en continu dans le réacteur.

La Figure 2 représente le schéma d'un réacteur R à 4 étages identiques. Chaque étage comporte un disque d et 3 électrodes fixes décalées de 120° repérées r, s, et t, chaque électrode étant reliée à une phase d'un transformateur polyphasé, le disque étant connecté au point neutre du transformateur. Cette partie tournante peut être connectée à la masse, ce qui élimine les problèmes d'isolation électrique de la partie en mouvement. Le gaz est introduit tangentiellement en k à la partie inférieure du réacteur et extrait en l. Le mouvement de rotation de l'électrode mobile peut être assuré par un moteur électrique ou un moteur à gaz comprimé, ou encore par le gaz à traiter lui-même. L'électrode tournante peut être constituée par un empilement de disques identiques d_1 à d_4 , être une brosse conductrice, voir Fig. 3, ou encore être de forme hélicoïdale. Il va de soi que ces représentations sont données à titre d'exemple seulement et que d'autres modes de réalisation peuvent être proposés, en particulier des alimentations tri- hexa- ou dodéca-phasées. La paroi intérieure du corps du réacteur lui-même peut être simplement cylindrique ou munie de déflecteurs afin de guider l'écoulement gazeux, par exemple de façon tourbillonnaire. De la même manière, chaque électrode tournante peut être munie de pales assurant un brassage très énergique du gaz à traiter. Dans le cas du traitement d'un gaz chargé de particules solides ou liquides ou d'un gaz particulièrement agressif chimiquement, on peut constater une certaine usure des électrodes fixes qui, à l'inverse des électrodes tournantes, sont exposées en permanence à l'action de la décharge. Il peut donc être intéressant de munir chaque électrode fixe d'une tuyère par laquelle on fait passer un gaz de protection. Une autre solution consiste à appliquer des électrodes stationnaires ayant une forme allongée qui permet un glissement de pieds de décharge sur ces électrodes. Bien que cela soit encore possible, il n'est pas nécessaire de faire appel à un système de refroidissement des électrodes fixes, car les intensités mises en œuvre sont limitées et en règle générale inférieures à 10 A. A titre d'exemple, la puissance développée dans un

système triphasé peut atteindre $3 \times 10 \text{ A} \times 2 \text{ kV} = 60 \text{ kW}$ par étage, ce qui permet, avec un empilement de 4 étages comme représenté à la Fig. 2, de développer 240 kW sur un réacteur d'environ 0,3 m de diamètre et 0,5 m de haut, soit un volume annulaire de la chambre intérieure R d'environ $0,03 \text{ m}^3$ pour un diamètre d'électrode tournante de 0,2 m. En traitement de dépollution d'air il faut environ $0,1 \text{ kWh/m}^3$ d'air. Grâce à ce réacteur il est donc possible de traiter $2400 \text{ m}^3/\text{h}$.

On peut également, comme représenté à la Fig. 4 faire usage, en plus de l'électrode tournante 3, d'une ou de plusieurs électrodes fixes 9 de forme quelconque, au même potentiel que l'électrode tournante. Elles sont disposées de façon à ce que la décharge étirée par le mouvement de l'électrode mobile 3 vienne s'attacher à cette électrode fixe lorsqu'elle est suffisamment étirée et qu'elle entre dans sa phase de déséquilibre thermique. On évite de la sorte que la décharge

s'éteigne prématurément et on prolonge sa phase active durant laquelle la température des électrons T_e est largement supérieure à la température du gaz T_0 . On peut également faire utilement usage d'une self L de stabilisation par phase entre le transformateur principal et chaque électrode fixe. Le courant I_a et la tension U_a de décharge sont ainsi déphasés par rapport à la tension aux bornes U_t du transformateur comme indiqué à la Fig. 5a et 5b. On dispose ainsi de la possibilité d'alimenter la décharge, après que la tension aux bornes du transformateur soit passée

par son maximum et même, se soit annulée par l'énergie accumulée dans la self. Puis lorsque la décharge s'éteint, on dispose, aux bornes des électrodes, la pleine tension à vide du même transformateur. Il va de soi que ce genre de décharges s'accompagnant d'un taux d'harmoniques élevé, on pourra mettre en œuvre tous les moyens connus en vue de réduire les nuisances, en particulier en blindant l'installation et en faisant usage de filtres ou encore en alimentant le transformateur principal par l'intermédiaire d'un groupe électrogène indépendant du réseau.

Plusieurs tests de dépollution et/ou de conversion de différents gaz ont été effectués dans les trois réacteurs expérimentaux GlidArc II dont la construction, non limitative, est décrite ci-dessous :

- Le réacteur R1 est composé d'une seule électrode mobile sous forme d'un disque denté en acier de diamètre 150 mm et de trois électrodes fixes. Ces dernières, également en acier sous forme de couteaux courbés, sont placées symétriquement, chacune décalée de 120° , autour de l'électrode centrale en rotation rapide. Chaque électrode fixe est reliée à une des trois phases d'un transformateur triphasé de 5 kV (50 Hz) et le disque est connecté au point neutre du transformateur. Le gaz est introduit de façon axiale au-dessous du disque (dont l'axe de rotation est vertical) et, après avoir séjourné un certain temps contrôlé en présence de décharges, il est extrait au-dessus du disque. La rotation ($\sim 100 \text{ rad/s}$) du disque est assurée par un petit moteur électrique. L'espace dans lequel se développent les décharges froides est séparé de l'environnement par les parois en verre réfractaire. Ce réacteur est destiné à travailler sous une pression ne dépassant 1,5 bars et à un niveau de puissances électriques de moins de 1 kW. Le réglage de la puissance s'effectue en activant une, deux ou trois électrodes fixes, chacune injectant le courant limité de 0,12 A ou de 0,25 A.

- Le réacteur R2 est composé également d'une seule électrode mobile, sous forme d'un disque denté en acier de diamètre 150 mm et d'une électrode fixe en cuivre, placée à 5 mm de

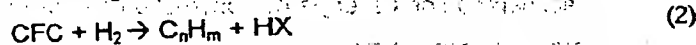
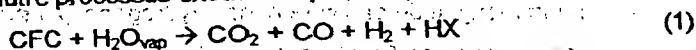
distance par rapport à l'électrode centrale en rotation rapide. L'électrode fixe est reliée à la borne 5 kV d'un transformateur de 50 Hz et le disque est connecté à l'autre borne du transformateur, celle-ci mise à la terre. Le gaz est introduit de façon perpendiculaire par rapport au disque dont l'axe de rotation est horizontal. La rotation (~ 100 rad/s) du disque est assurée par un petit moteur électrique. L'espace dans lequel se développe la décharge froide est séparé de l'environnement par une cloche en verre. Ce réacteur est destiné à travailler sous pression réduite et à une puissance électrique d'environ 0,3 kW, réalisée avec un courant limité à 0,12 A.

Le réacteur R3 a déjà été présenté schématiquement sur la Fig. 2. Il est composé de quatre disques dentés en acier de diamètre 140 mm et de douze électrodes fixes. Ces dernières, également en acier, sont placées symétriquement (chacune décalée de 120°), trois par étage, autour des disques montés sur le même axe en rotation rapide. A chaque étage du réacteur, chacune des trois électrodes fixes est reliée à une des phases d'un transformateur triphasé de 5 kV (50 Hz) et le disque est connecté au point neutre du transformateur. Il y a quatre transformateurs identiques, un par disque (étage). Toutes les électrodes mobiles et fixes sont placées à l'intérieur d'un tube réfractaire de diamètre intérieur de 200 mm et d'une longueur de 30 cm. Le tube est fermé de chaque côté par des couvercles en plaques réfractaires. Ces plaques logent le système de fixation et d'entraînement de l'axe par un petit moteur électrique, les hublots en verre réfractaire, l'entrée et la sortie du gaz à traiter, et quelques sondes (pression, température). Le réacteur est étanche et permet d'obtenir à l'intérieur des pressions allant de 0,1 bar à 5 bars. Le réglage de la puissance électrique du réacteur s'effectue en activant une, deux ou trois électrodes fixes par étage (chacune injectant le courant limité de 0,12 A ou 0,25 A). La puissance électrique maximale du réacteur est de 4 kW.

25

Traitement des composés organiques halogénés

Nous avons déjà traité certaines molécules-modèles contenant le chlore et le fluor, comme CHCl_3 , CF_2Cl_2 et CFCl_3 , dans le dispositif classique GlidArc en vue de leur destruction valorisante. La valorisation du contenu halogéné (et éventuellement carboné) passait par sa déshalogénéation assistée par plasma, voir BF n°94.10738 (2.724.166). Ces composés (en abrégé CFC) ayant des concentrations faibles (par exemple contenus dans l'air) ou fortes, ont été décomposés suite à l'un ou à l'autre processus exothermique, tel que :



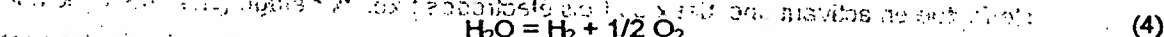
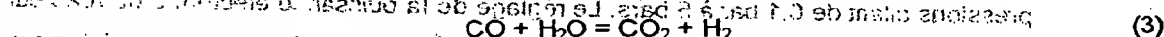
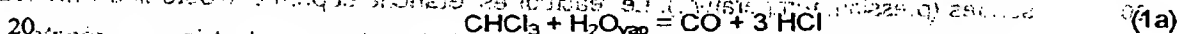
menant jusqu'aux acides HX (HF et/ou HCl selon la composition initiale du CFC) et éventuellement à des hydrocarbures C_nH_m "purifiés" pour une utilisation ultérieure. Nous avons repris quelques tests dans les conditions proches de celles des expérimentations précédentes. Les trois tests ont été réalisés dans les réacteurs R1 ou R3 sous pression atmosphérique. Trois résultats typiques sont présentés ci-dessous.

Test 1

Ce test démontre la faisabilité de l'hydrolyse plasmatique d'un CFC selon le schéma réactionnel (1). Le CFC est représenté par la molécule du chloroforme. Nous utilisons deux systèmes à dosage contrôlé des liquides (le chloroforme et l'eau) et un four électrique d'évaporation des liquides mélangés. Les vapeurs légèrement préchauffées dans le four sont introduites ensuite dans le réacteur R1 et soumises à la décharge dont la puissance est également contrôlée. Le corps du réacteur a été isolé thermiquement afin d'entretenir une température de plus de 100°C et d'éviter ainsi une condensation de la vapeur d'eau ou des acides HF_{aq} et HCl_{aq} à l'intérieur du réacteur. Le gaz sortant sec, obtenu après la condensation des produits sortants liquides hors du réacteur, a été analysé par la chromatographie en phase gazeuse. Les entrées et sorties se présentent de façon suivante :

Entrée :	température	140 °C	Sortie : température	210 °C
CHCl_3	52 g/h		CHCl_3	5,0 % mol
vapeur d'eau	0,27 kg/h		CO_2	28
puissance dissipée	0,28 kW		CO	18
			O_2	7,1
			H_2	42

Le bilan matière indique donc que 90 % du chloroforme entrant a subi la conversion valorisante selon le schéma (1) qui est composé de trois réactions simultanées :



Le coût énergétique (CE) de destruction valorisante de 1 kg de chloroforme s'élève donc à 6,0 kWh ce qui est inférieur de 10 % par rapport au CE d'un test similaire exécuté, dans un réacteur GlidArc classique à 300°C.

Test 2

Ce test démontre la faisabilité d'une hydrolyse plasmatique et oxydante d'un CFC selon le schéma proche du schéma réactionnel (1). Nous avons constaté que pour décomposer un CFC dilué dans l'air, il ne suffit pas de se contenter d'une forte présence de l'oxygène, car les produits obtenus (fosgène, chlore, et autres) sont très dangereux. La meilleure façon de procéder a été d'ajouter un peu d'humidité pour mener à la fois une oxydation du CFC, son hydrolyse, l'oxydation du monoxyde de carbone et de l'hydrogène CO produits par les réactions (1a) et (2), avec la récupération de l'énergie de combustion de ces molécules, ainsi que la décomposition de tous les produits secondaires.

Le procédé est représenté par la molécule du chloroforme. Nous utilisons les mêmes systèmes de dosage et d'évaporation des liquides, mais cette fois, nous ajoutons de l'air pour simuler sa pollution par des CFC. Les vapeurs, légèrement préchauffées dans le four, sont introduites ensuite dans le réacteur R3 et soumises à la décharge dont la puissance est également contrôlée. Le corps du réacteur a été isolé thermiquement, comme dans le Test 1. Le gaz sortant sec, obtenu après la condensation des produits sortants liquides hors du réacteur, a été analysé

par la chromatographie en phase gazeuse. Quelques entrées et sorties se présentent de façon suivante :

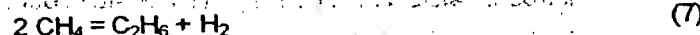
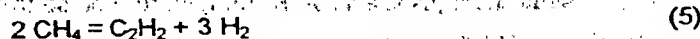
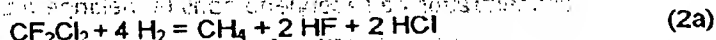
5	Entrée : température	40	°C	Sortie : température	120	°C
	CHCl ₃	2,6	kg/h	destruction CHCl ₃	93	%
	vapeur d'eau	7,1	kg/h	CE	1,5	kWh/kg
	air	3,0	m ³ (n)/h			

Test 3

Ce test démontre la faisabilité d'une pyrolyse réductrice et déshalogénante d'un CFC selon le schéma réactionnel (2). Le CFC est représenté par la molécule du Fréon 12. Nous utilisons deux débitmètres massiques pour doser le Fréon et l'hydrogène. Les gaz sont mélangés avant leur entrée (à la température ambiante) dans le réacteur R1 où ils sont soumis à la décharge dont la puissance est contrôlée. Les produits sortants ont été lavés à l'eau dans un barboteur pour capter HCl et HF, et le gaz, sortant ainsi purifié et sec, a été analysé par la chromatographie en phase gazeuse. Les entrées et les sorties se présentent de façon suivante :

15	Entrée : température	20	°C	Sortie : température	80	°C
	CF ₂ Cl ₂	46	g/h	CF ₂ Cl ₂	2,1	% mol
	H ₂	100	l(n)/h	H ₂	94	
	puissance dissipée	0,25	kW	CH ₄	0,75	
20				C ₂ H ₂	2,3	
				C ₂ H ₄	0,96	
				C ₂ H ₆	0,21	

Le bilan matière indique que 79 % du Fréon entrant a subi la conversion valorisante selon le schéma (2) qui est composé de 4 réactions simultanées :



Le coût énergétique (CE) de destruction valorisante de 1 kg de Fréon 12 s'élève donc à

6,9 kWh ce qui est inférieur de 7 % par rapport au CE d'un test similaire exécuté dans un réacteur

GlidArc classique à 100°C.

Autres observations et conclusions concernant les Tests 1 à 3

- Les teneurs initiales des CFC à détruire couvrent une large gamme, depuis quelques % du polluant dans l'air jusqu'à la matière concentrée.
- Le procédé peut s'appliquer à toutes les molécules organiques halogénées représentées par les deux molécules :

Les réacteurs ont fonctionné sans détérioration des électrodes soumises à l'action des acides.

Ceci s'explique par la température modérée de l'ensemble et un temps de contact très court entre les pieds de décharges et les électrodes non refroidies.

- Plus de 90 % du polluant a été détruit et éventuellement converti en un produit valorisé dans

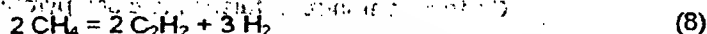
nos tests. Les réacteurs plus soignés seront donc capables de dépasser le niveau de 99 %.

- Les produits récupérés HCl, HF, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ présentent des molécules ayant une valeur. Ces molécules peuvent aussi être utilisées ailleurs. Tout le traitement peut être éventuellement associé à une chaîne de recyclage des produits halogénés, sans aucun rejet.

5

Production de l'hydrogène et acétylène à partir du méthane

La pyrolyse partielle du méthane donne une quantité considérable de l'hydrogène au prix largement inférieur à celui de l'électrolyse d'eau, car la réaction :



présente une enthalpie standard (à 1 atm et 298 K) de 100,5 kJ/mol H₂ tandis que pour l'électrolyse cette enthalpie est de 285,8 kJ/mol H₂. Dans le cas de méthane on récupère également un autre produit de très haute valeur, l'acétylène.

10

La pyrolyse de méthane menée dans les plasmas thermiques d'arcs ou de torches à plasma classiques donne malheureusement une destruction totale du méthane selon la seule réaction prévue pour l'équilibre thermodynamique complet :

15



Nos calculs thermodynamiques pour 1,4 atm, appliqués à l'équilibre partiel (interdiction de l'apparition du graphite) de la réaction (8) indiquent cependant une possibilité de parcourir ce chemin réactionnel. Pour cela, les conditions requises sont : monter la température vers 1700 - 2300 K et tremper très vite le système en le ramenant à des températures de l'ordre de 700 K afin de protéger la molécule fragile d'acétylène. On évite ainsi la production de la suie via la réaction (9). Par exemple, à 2300 K on obtiendrait au maximum 49,6 moles de C₂H₂ par 100 moles de CH₄ introduit, ceci au prix de 7,7 kWh/kg C₂H₂. A cette température, la concentration de l'acétylène dans le mélange à tremper sera de 25 % en volume. Si on chauffe seulement jusqu'à 1700 K, température où se trouve le coût énergétique (CE) minimal de 6,7 kWh/kg C₂H₂, on retrouvera dans ces conditions 37 moles de C₂H₂ par 100 moles de CH₄ introduit, alors, la concentration d'acétylène dans le mélange à tremper sera de 23 % en volume. Le test 4 présente la confirmation de notre espérance.

20

25

Test 4

Nos résultats expérimentaux préliminaires, obtenus à la pression de 1,4 bars et à une faible puissance avec le réacteur R1, sont très encourageants. Le méthane contenant 3,3 % de C₂H₆ est introduit, de façon contrôlée, par un débitmètre massique à raison de 0,14 m³(n)/h. La puissance électrique du réacteur R1 est de 0,25 kW. A la sortie nous trouvons un gaz contenant (en % vol.) : CH₄ 46, H₂ 43, C₂H₂ 9,0, C₂H₆ 1,8 et C₂H₄ 0,41. Le bilan matière nous indique encore quelques 8 g/h de suie que devons trouver dans les produits. En effet, dans un filtre à la sortie du réacteur, nous collectons un peu de suie très pulvérulente. Ce même bilan nous permet de calculer que le taux de pyrolyse partielle de méthane est de 35 %, avec une sélectivité vers acétylène égale à 68 %, celle vers éthylène de 3 % et seulement de 29 % vers la suie. Une analyse énergétique nous indique que pour 1 kWh d'énergie injectée au réacteur, nous obtenons 68 l(n) d'acétylène et 320 l(n) d'hydrogène. Le coût énergétique (CE) d'hydrogène s'élève ainsi à

35

3,1 kWh/m³(n) avec 0,27 m³(n) d'acétylène "gratuit" ou autrement dit le CE d'acétylène est de 13 kWh/kg avec 0,32 m³(n) d'hydrogène "gratuit".

Mais la constatation assez surprenante est le bas niveau (130°C) de la température moyenne de gaz sortants. En effet, le méthane entrant dans la décharge active est traité à une "température" (car cette notion est réservée pour l'équilibre thermodynamique complet) certainement beaucoup plus élevée, mais les produits de cette pyrolyse plasmatique sont tout de suite abandonnés à relativement basse température, car la décharge tournante n'est plus là. Vu le CE théorique minimal de 6,7 kWh/kg d'acétylène, nous constatons un rendement énergétique du réacteur GlidArc II d'environ 50 % nous rapprochant ainsi d'un dispositif idéal "d'électrolyse en phase gazeuse".

Il sera certainement possible d'améliorer ces résultats en augmentant encore la puissance du réacteur. Il est nécessaire pour cela de mettre plusieurs décharges mobiles en série (voir le réacteur R3). Puisque le dispositif GlidArc II n'exige aucun refroidissement, il peut accepter un gaz issu d'un fort préchauffage, ce qui devrait abaisser la demande électrique du procédé. Notre électrolyse en phase gazeuse pourra alors être présentée comme une décharge électrique "froide" se développant dans un gaz chaud ...

Elimination de méthane dilué et d'autres hydrocarbures légers

L'élimination des hydrocarbures légers contenus dans des mélanges gazeux pauvres (avant une concentration dépassant une cinquantaine de ppm en volume), notamment dans les gaz de mines (grisou) ou gaz industriels, peut également être effectuée par leur oxydation électrochimique et leur transformation vers des composés non toxiques, tels que CO₂ et H₂O, à l'aide de décharges électriques de haute tension produites dans le GlidArc II. Lors des tests rapportés ci-dessous, il est apparu de façon inattendue qu'on peut éliminer ces hydrocarbures sans avoir besoin de préchauffer ces gaz, ni d'utiliser des lits catalytiques, ni d'avoir recours à de grandes surfaces bio-filtrantes avec des temps très longs de contact entre elles et les gaz à traiter. Une telle élimination d'hydrocarbures légers se produit à température ambiante ou plus élevée et à pression atmosphérique ou supérieure. Les gaz traités ne contiennent alors que peu ou plus d'hydrocarbures ce qui élimine ou limite fortement l'émission des hydrocarbures dans l'atmosphère.

Le procédé, selon l'invention, est conduit dans un réacteur R3 dans lequel s'effectue une oxydation électrochimique des hydrocarbures C_nH_m. Ce procédé est particulièrement efficace dans la gamme de températures de 300 à 700 K, à pression atmosphérique ou supérieure (allant jusqu'à 2 bars) et pour des débits de gaz entre 2 et 7 m³(n)/h adaptés à ce réacteur assez petit et son alimentation électrique encore limitée en puissance.

Tests 5

Nous introduisons dans le réacteur un mélange d'air majoritaire et de méthane (1,0, 2,0 ou 3,0 % vol.) à la température de 30, 110 ou 180°C. Sous l'effet de décharges installées dans le réacteur (toutes les électrodes actives) nous avons pu observer la réaction fortement exothermique :



qui a pu être confirmée par la présence de CO_2 dans le gaz sortant ainsi que par la présence d' H_2O adsorbée sur la masse de CaCl_2 . Le tableau ci-dessous reflète les conditions opératoires du réacteur, ainsi que quelques données entrée/sortie de tests, pour lesquelles nous introduisons une nouvelle variable appelée l'Energie Spécifique (ES) caractérisant l'énergie (en kWh) injectée dans $1 \text{ m}^3(\text{n})$ du gaz entrant dans le réacteur. Tous les tests ont été faits pour $\text{ES} = 0,40 \text{ kWh/m}^3(\text{n})$.

essais	conc. init. (% vol.)		température initiale (°C)	taux de destruction (%)	
	CH_4	C_2H_6		CH_4	C_2H_6
a	1,0		30	55	
b	1,0		110	65	
c	1,0		180	80	
d	2,0		180	95	
e	3,0		180	100	
f	2,0	0,16	180	95	95

Les résultats des essais confirment l'efficacité de ces décharges engendrées dans le dispositif GlidArc II pour la destruction des hydrocarbures légers contenus dans l'air, par leur conversion en produits principaux non toxiques CO_2 et H_2O . Il est apparu que l'élimination de l'éthane, malgré sa très faible concentration, est bien suffisante. De plus, le taux de disparition du méthane croît proportionnellement avec sa concentration initiale. Pour des hydrocarbures plus lourds que l'éthane, le taux de conversion sera encore supérieur car les hydrocarbures plus lourds sont de plus en plus instables thermodynamiquement vu la taille grandissante de telles molécules. Enfin, nous voyons clairement une influence positive du préchauffage initial du mélange pauvre air/hydrocarbure. Une telle opération sera facile à réaliser industriellement car les gaz sortants du réacteur sont très chauds et peuvent alors alimenter un échangeur de chaleur.

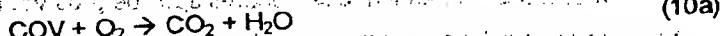
Incinération des Composés Organiques Volatiles (COV)

La présente invention concerne également la réduction de la teneur en solvants combustibles dans les gaz (par exemple l'air) et elle peut trouver une application particulièrement importante, bien que non exclusive, dans la dépollution des gaz d'extraction provenant de cabines, de tunnels et d'étuves de séchage et cuisson de peinture. On sait que les gaz d'extraction des étuves contiennent notamment des solvants (xylène, toluène, produits benzéniques, ...) et quelquefois des agents plastifiants ou des acides aminés. La législation impose de réduire à une valeur très faible, la teneur en COV des gaz constitués en majeure partie d'air, ayant souvent une hygrométrie élevée, contenant divers solvants combustibles et des produits de dégradation de ces solvants. La faible concentration initiale de ces solvants, de quelques centaines à quelques milliers de ppm en général, fait qu'il est difficile d'amorcer et d'entretenir une combustion ou plus généralement une réaction physico-chimique de destruction des COV dans les gaz.

L'action bénéfique des décharges électriques pour la destruction des molécules polluantes a déjà été montrée depuis longtemps dans la littérature scientifique. Les dispositifs à très faible puissance ou sous un vide, de taille de laboratoire, ont été présentés. Mais la mise en oeuvre d'un générateur capable de travailler selon des critères industriels, n'avait encore jamais été réalisée faute d'une technologie satisfaisante. En tenant compte des résultats de nos travaux

précédents, voir BF 89 05356 (2.646.099), nous avons envisagé un traitement de ces gaz de ventilation chargés des COV dans le nouveau dispositif GlidArc II pour éliminer quelques défauts de l'ancien procédé. Il s'agit d'accepter le flux de l'air pollué et fourni tel quel, sans être obligé d'appliquer les pompes d'aspiration et/ou de mise à pression, afin de l'accélérer dans l'ancien réacteur à électrodes immobiles. Le dispositif GlidArc II peut traiter de forts débits de ces gaz pollués.

Le procédé, selon l'invention, est conduit également dans un réacteur R3 dans lequel s'effectue une oxydation électrochimique de quelques molécules-moèles COV pouvant être oxydées selon le schéma général :



Le procédé est particulièrement efficace dans la gamme de températures de 300 à 700 K, à pression atmosphérique ou supérieure (allant jusqu'à 2 bars) et pour des débits de gaz entre 2 et 12 m³(n)/h adaptés au réacteur R3 et son alimentation électrique.

Tests 6

COV modèle	débit m ³ (n)/h	concentration initiale	concentration finale	coût kWh/m ³ (n)
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	12	200 ppm	40 ppm	0,08
C ₆ H ₅ CH ₃	2	0,18 %	120	0,4
CH ₃ COC ₂ H ₅	3	0,20 %	0	0,2
C ₇ H ₁₆	2	0,22 %	0	0,4

Les résultats des tests confirment l'efficacité du procédé d'incinération, électriquement assistée, de différents VOC-moèles, par les décharges engendrées dans le dispositif GlidArc II.

Leur destruction mène aux produits principaux non toxiques CO₂ et H₂O. Quelques essais (non rapportés ici) confirment qu'il est avantageux de dépouiller de l'air aussi chaud que possible, par exemple celui sortant une installation industrielle ou alors préchauffé avant le traitement par plasma.

Traitement dépolluant d'H₂S et de mercaptans

Des mélanges gazeux contenant de faibles concentrations d'H₂S (ou des mercaptans qui l'accompagnent assez souvent) sont de plus en plus condamnés à être épurés à cause des nuisances olfactives. Ces gaz sont issus d'effluents de différentes industries : centrales de géothermie, traitement des eaux usées de toutes sortes, usines de pâte à papier ou de viscose, installations de fermentation ou d'agro-alimentaire ... ou encore, un gaz de queue issu des installations de désulfuration.

L'hydrogène sulfure génère l'odeur "d'oeuf pourri" qui peut être détectée à moins de quelques ppb dans l'air, alors que la limite de sa toxicité se situe à 10 ppm. Le méthyle-mercaptan CH₃SH est encore plus toxique, encore plus malodorant, la limite de sa toxicité se situe à 0,5 ppm. Le produit de l'oxydation des deux, le SO₂, est également toxique à partir de 5 ppm mais le nez ne le détecte qu'à partir de 3 ppm seulement. C'est pourquoi il est souhaitable dans certains cas, à proximité de certaines sources d'émission polluante, d'éviter au moins une nuisance olfactive et de transformer l'H₂S et/ou les mercaptans en SO₂. De toute façon, ces molécules non

traitées à la source, subiront une oxydation naturelle. Ce processus est cependant assez lent ; la demi-période de vie du H_2S dans l'atmosphère est de 13 heures environ. Donc, avant la disparition par oxydation ou par dilution, les molécules fortement malodorantes nous amèneront des désagréments.

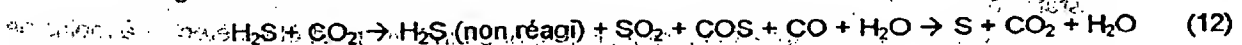
5 Les composés soufrés sont presque tous connus comme polluants dangereux à respirer ; de plus ils produisent des pluies acides. Pour remédier à ces inconvénients, une destruction oxydante vers SO_2 (suivie éventuellement d'un captage de ce produit) peut être offerte par plusieurs méthodes : thermiques, catalytiques, biologiques, chimiques et autres encore. Mais ces méthodes demandent des appareillages de gros volumes, soumis à une forte corrosion provoquée par des solutions agressives, d'où un coût élevé d'investissement et de maintenance, sans parler de la consommation des réactifs chimiques divers et des problèmes d'environnement créés par le rejet des produits de fin de réaction. Les techniques à plasmas peuvent y être ajoutées soit indépendantes, soit comme assistance aux techniques "classiques".

10 L'action bénéfique des décharges électriques "froides" pour une destruction des molécules polluantes a été démontrée depuis longtemps. Nous avons réalisé cette idée dans le dispositif R3. D'assez gros volumes d'air pollué ont été mis en contact avec les décharges extrêmement actives qui y sont générées. Les décharges produisant ions, électrons et surtout radicaux, provoquent une oxydation catalytique de tout polluant soufre. A la suite de turbulences aérodynamiques et d'une diffusion rapide de ces espèces actives, celles-ci ayant un temps de vie relativement long, elles arrivent également à parsemer l'espace qui n'est pas directement touché par les décharges. Cela contribue aussitôt à l'activité extraordinaire de ces décharges.

20 Lors de nos essais plasmatiques d'oxydation d' H_2S dans l'air très humide, nous avons remarqué qu'une partie du polluant oxydée jusqu'à SO_2 peut capter la molécule initiale. Alors le produit nocif SO_2 peut agir selon la réaction de Claus :

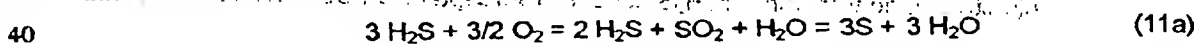


Chaque molécule SO_2 peut lier deux molécules H_2S non traitées en produisant le soufre élémentaire non toxique. Nous ne sommes donc pas obligés de traiter par plasma tout gaz contenant H_2S ; nous pouvons ne traiter de façon complète qu'un tiers du débit, nous pouvons également traiter tout le débit mais avec un taux d'oxydation de 33 %, nous pouvons aussi appliquer toutes voies médianes entre ces deux cas. Le quasi même constat concerne H_2S contenu dans le CO_2 où nous observons une oxydation qui nous apporte SO_2 pour capter H_2S non réagi selon le schéma :



Tests 7

35 Plusieurs tests de dépollution de différents gaz portant les molécules soufrées ont été effectués dans le réacteur expérimental R3. Nous présentons ici seulement les résultats d'un traitement de l'air pollué par de faibles concentrations d' H_2S . Le traitement consiste à oxyder 1/3 du polluant en SO_2 qui est ensuite mis en contact intime en interphase air/eau avec le polluant initial. Nous réalisons ainsi une réaction quasi Claus :



en récupérant le soufre solide et non toxique. La dépense énergétique est assez faible, identique pour les polluants concentrés ou dilués. Par exemple, en disposant 1 kWh d'énergie électrique, nous pouvons dépolluer complètement environ 20 m³ d'air contenant entre 1 ppm et 1 % vol. H₂S. Les valeurs pour CH₃SH sont très voisines. Nos observations indiquent que les molécules organiques de plus en plus lourdes s'oxydent de plus en plus facilement en présence de notre 5 décharge catalytique. Les autres sulfures organiques subiront le même sort oxydant et ainsi notre décharge les détruira encore plus facilement.

Seul l'air (oxydant) et l'eau (une tour de lavage et de mise en contact des gaz sortant du réacteur R3) interviennent comme réactifs du procédé. On ne peut donc pas imaginer un réacteur 10 plasmachimique avec son alimentation au moyen d'éléments plus simples donc si peu onéreux.

Test 7

Le même réacteur R3 bien isolé thermiquement et préalablement préchauffé peut être parcouru par la vapeur d'eau ou toute autre vapeur émanant d'un liquide comme le pétrole ou ses 15 résidus encore plus lourds. C'est ainsi que pour un débit de 2,5 kg/h de vapeur d'eau à 110°C, polluée par 500 à 700 ppm H₂S et accompagnée par 30 à 40 fois plus de CO₂ (la simulation d'une vapeur géothermale), nous avons obtenu une destruction du H₂S allant de 92 à 100 % pour une puissance injectée de 0,7 à 1,5 kW. Le coût énergétique s'est alors situé entre 300 et 1000 kWh/kg S.

Valorisation totale des gaz contenant de l'H₂S

20

La décomposition de l'H₂S peut être une source de l'hydrogène élémentaire le moins cher, ceci étant valable pour des gaz concentrés. La dissociation demande seulement 20,1 kJ d'énergie pour 1 mole d'H₂ produit, tandis que l'électrolyse de l'eau en demande 285,8 kJ.

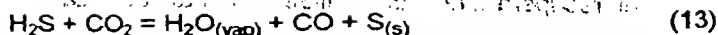
Des plasmas paraissent très bien adaptés pour une telle valorisation d'énormes flux d'H₂S 25 provenant d'une désulfuration des gaz et des pétroles. Les études expérimentales ont été d'ailleurs effectuées, voir BF N° 2.620.436, dans un réacteur à arc "contrôlé"; à cette époque, le procédé avait été jugé intéressant à partir d'une consommation électrique de 4 kWh par 1 m³(n) H₂S décomposé. Nous reprenons cette idée ancienne mais, cette fois, nous la testons dans le nouveau dispositif, objet de la présente invention. Deux gaz ont été testés : l'hydrogène sulfuré 30 pur et un mélange CO₂ + H₂S qui ne peut pas être directement traité par le procédé thermique de Claus.

Test 8

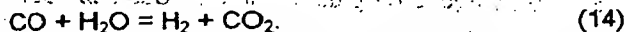
La décomposition du H₂S pur, a été étudiée à la pression atmosphérique dans le dispositif R1. Pour une énergie électrique 1 kWh injectée dans 1 m³(n) d'H₂S initialement à la température 35 ambiante, nous avons produit 0,31 m³(n) d'H₂, ce qui indique un coût de l'hydrogène égal à 3,1 kWh/m³(n).

Test 9

Pour les mélanges avec le gaz carbonique, le schéma réactionnel (également endothermique) se présente comme :



avec une dépense énergétique de 61,3 kJ/mole H_2S décomposé. Bien que l'hydrogène n'apparaisse pas dans ce schéma, nous le trouvons dans les produits sortants grâce à la réaction quasi atherme de "shift" :



La décomposition d'un mélange $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S} = 1,5$ a été étudiée à la pression atmosphérique dans le réacteur R1. Pour une énergie électrique de 1 kWh injectée dans ce mélange initialement à la température ambiante, nous avons obtenu un produit gazeux $\text{CO} + \text{H}_2$ au prix de 2,5 kWh/m³(n). Une réaction parasitaire vers le COS (3 % en volume retrouvé dans les produits sortants) ne présente pas d'obstacle pour le procédé car il suffit de laver les produits avec de l'eau qui décompose le COS vers les gaz initiaux H_2S et CO_2 à retraiter.

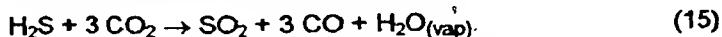
Traitement destructeur d' H_2S assez concentré

Le dispositif selon l'invention peut encore être utilisé pour un traitement destructeur et non valorisant de l' H_2S assez concentré, éventuellement en présence de gaz carbonique également à forte teneur, avec de la vapeur d'eau et de l'oxygène présents dans le flux à traiter, ou bien ajoutés à ce flux de façon volontaire. Ce traitement ne vise donc pas une valorisation du contenu hydrogéné de la molécule, mais vient en aide pour des débits de rejets gazeux trop faibles de et/ou trop chargés en CO_2 pour pouvoir être traités par les méthodes classiques.

Tests 10

Un mélange préchauffé à 120°C de CO_2 et d' H_2S , simulant un rejet gazeux industriel contenant 75 % vol. CO_2 , 20 % H_2S et 5 % CH_4 (gaz sec), a été traité dans le dispositif R1, bien isolé thermiquement pour éviter la condensation de l'eau. A ce gaz sec, nous avons ajouté de la vapeur d'eau à 102°C et de l'air chaud (120°C) dans le but d'évaluer leur influence sur la composition des produits sortants pour différentes valeurs du ratio air/vapeur/gaz et pour différentes puissances électriques du réacteur R1. A la mise en route du réacteur, une production importante de soufre élémentaire a été immédiatement visible et nous n'avons détecté que des traces de SO_2 dans les produits. La quasi absence de SO_2 dans ceux-ci ne peut s'expliquer que par les réactions (11), (11a), (12) et (13) assistées par notre plasma catalytique.

Quelques tests de traitement du même mélange en l'absence de l'oxygène, nous dévoilent des résultats presque identiques ; à un faible niveau de puissance électrique, la seule explication que nous puissions avancer est la présence abondante d'eau dans le gaz acide. Ainsi, les décharges électriques agissent non seulement sur l'oxydation thermique de l' H_2S en SO_2 mais également sur l'activation de nombreuses réactions endothermiques en phase gazeuse et à température relativement basse (< 400°C), comme la réaction de suroxydation :



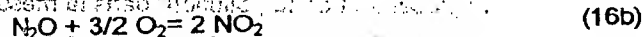
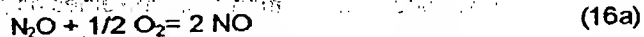
suivie immédiatement par le processus (11) de captage du H_2S non traité pour transformer les deux polluants en eau et en soufre non toxique.

Valorisation du protoxyde d'azote

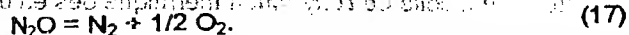
Le protoxyde d'azote N_2O est supposé contribuer à la destruction de la couche d'ozone. Il fait aussi partie de la famille des gaz responsables de l'effet de serre. La concentration de N_2O croît continuellement dans l'atmosphère à cause des rejets de gaz issus des procédés industriels et du processus naturel. Ce protoxyde d'azote mobilise d'importants efforts et de gros moyens de recherches. Les trois principales voies habituelles de traitement ou de valorisation du N_2O sont :

- la destruction thermique par incinération,
- la décomposition catalytique en azote et en oxygène élémentaires,
- la transformation thermique en NO_x et en ses dérivés.

La troisième voie est particulièrement intéressante, car les composés NO_x sont recyclables, par exemple en acide nitrique HNO_3 . La valorisation du N_2O en HNO_3 est du plus grand intérêt, notamment pour les producteurs d'acide adipique, étant donné que l'acide nitrique est utilisé pour convertir le cyclohexanol et/ou la cyclohexanone, par oxydation, en acide adipique. Cette réaction produit d'ailleurs environ une mole de N_2O par mole d'acide adipique final. Pour que ce recyclage soit viable, il est impératif que la transformation N_2O en NO_x s'opère de manière économiquement rentable, c'est-à-dire avec des quantités réduites d'énergie, de réactifs et de catalyseurs. Mais il se trouve que la réaction de valorisation :



est généralement en compétition avec la réaction de destruction :



Les transformations classiques de N_2O en NO_x sont très délicates à mettre en œuvre.

Nous avons donc proposé un procédé utilisant la technologie des arcs glissants pour diminuer la concentration de N_2O dans un gaz et pour transformer une large partie de polluant en NO_2 pouvant être réutilisée, voir la demande BF 93.11016. Certaines difficultés de mise en œuvre d'un dispositif industriel, basé sur le principe des arcs et décharges glissants sur les électrodes immobiles, nous ont conduit vers le nouveau dispositif, objet de la présente invention. Un résultat préliminaire obtenu dans le dispositif expérimental R1 nous donne raison :

Test 11

Le protoxyde d'azote pur a été mélangé avec de l'air pour obtenir une teneur de 40 % vol. de N_2O . Un débit de 20 l(n)/min du mélange, préchauffé à 200°C dans un four électrique, a été injecté dans le réacteur d'une puissance de 0,50 kW. Nous avons constaté la disparition de 40 % de la quantité initiale de N_2O . La teneur de 9,1 % vol. de NO_2 dans le gaz sortant indique la sélectivité de 62 % de conversion de N_2O en NO_2 selon la réaction (16b).

Elimination de suies et d'imbrûlés présents dans des effluents de combustion

Le présent dispositif selon l'invention concerne également l'élimination de suies et d'imbrûlés émanant d'une combustion incomplète (par suies, on entend des substances carbonées solides résultant d'une telle combustion de produits organiques). Il s'applique notamment dans le

domaine du traitement et de la destruction par incinération de tous produits chimiques, énergétiques et organiques, en phase solide, liquide ou gazeuse.

La combustion de telles matières pose parfois des problèmes de pollution liée à la toxicité des produits de l'opération pour l'homme et l'environnement. Parmi ces produits de combustion, on peut citer des gaz acides tels que COV, Hydrocarbures Poly-Aromatiques (PAH), NO_x , SO_2 , HCN, et justement des suies. De manière générale, la production de suies et d'autres "imbrûlés" est due à une température de combustion faible de certains composés chimiques, matériaux ou déchets combustibles. La production de suies et d'imbrûlés est également due au manque d'une quantité suffisante de l'oxygène (ou plus généralement d'un autre comburant) au contact avec le combustible, ceci à cause d'une insuffisance d'alimentation en comburant ou à cause d'une combustion violente empêchant l'accès du comburant au combustible (le cas d'une combustion des explosifs).

Des normes et réglementations en matière de protection de l'environnement entraînent de nombreux aménagements nouveaux et une évolution des dispositifs d'incinération en vue notamment de réduire les émissions d'oxyde d'azote et d'imbrûlés solides et/ou gazeux. Des dispositifs ont été imaginés pour filtrer les effluents de combustion. Ils sont néanmoins loin d'apporter une solution aux problèmes de pollution. Ces dispositifs permettent au mieux un "déplacement de la pollution" dans la mesure où les suies et les produits de la filtration doivent être stockés dans des décharges spéciales ou incinérés une seconde fois. Une autre voie explorée est celle de l'oxydation thermique des effluents. Néanmoins, et malgré des recherches récentes, cette solution est dans de nombreux cas insuffisante.

Une troisième alternative est la destruction des suies et d'imbrûlés au moyen d'arcs électriques. Un prototype, basé sur la génération précédente d'arcs glissants et dédié à l'épuration de fumées issues de la combustion de certains explosifs (surtout du type TNT) a été construit à Orléans en 1992. A la suite d'une campagne d'essais, on a pu vérifier l'efficacité du prototype. Ce prototype n'a cependant pas donné suite à un développement industriel car, pendant une combustion libre, la quantité des fumées n'est pas constante entre le moment de l'initiation de ce processus, sa phase principale et son extinction. Le principe du prototype consistait à pousser les arcs par la seule action du gaz en mouvement, mais il s'est avéré défectueux au moment où il manquait justement de gaz de combustion. Aussi, pour assurer un traitement efficace, il a fallu mettre en série jusqu'à six étages réactionnels. Cela a nécessité de mettre en œuvre des buses d'accélération des fumées entre les étages et donc d'assumer une perte de charge pneumatique. Mais, lorsque les suies se sont déposées sur les électrodes, le glissement des arcs vers les extrémités des électrodes a été entravé et le réacteur est devenu inopérant. Par ailleurs, un dépôt

de suies dans la région où les électrodes sont faiblement distantes entre elles, peut constituer un point d'accrochage pour les arcs électriques, ce qui occasionne une détérioration des électrodes.

Un des objectifs de la présente invention est de fournir un dispositif d'élimination des suies et des imbrûlés remédiant aux inconvénients de l'art antérieur, permettant notamment un traitement efficace et à coût modéré, des suies et des imbrûlés produits par la combustion de

toute la matière organique et surtout de tous les déchets organiques. Un autre objectif est aussi

d'éliminer en même temps les composés toxiques gazeux type comme COV, PAH, HCN, NO_x produits par la combustion.

L'invention a plus précisément pour objet, un dispositif d'élimination de suies et d'imbrûlés présents dans des effluents d'une enceinte de combustion, pourvue d'une conduite d'admission de gaz comburant et d'une conduite d'échappement d'effluents. Il comporte au moins un réacteur à décharges, décrit précédemment, relié à l'échappement et traversé par les effluents, ainsi qu'un système de contrôle d'au moins un paramètre comme débit du gaz comburant, débit des effluents et température des effluents, ceci en fonction du type des effluents à traiter. On entend par effluents de combustion un mélange de gaz extrait de l'enceinte de combustion, composé de gaz de combustion provenant des matériaux incinérés ou brûlés et de gaz comburant n'ayant pas réagi.

Ce nouveau dispositif, utilisé dans des conditions particulières de température, de composition et de débit des effluents, permet de détruire efficacement les suies et les imbrûlés de la combustion. Il peut comporter un seul ou plusieurs étages montés en série. Les moyens de contrôle permettent de régler la proportion relative du combustible porté par les effluents de combustion et de gaz comburant encore présent ou éventuellement ajouté dans les effluents dirigés vers le réacteur. Un bon réglage des différents paramètres permet non seulement l'usage de réacteurs selon l'invention pour l'élimination des suies (et autres corps nocifs) avec un rendement satisfaisant, mais il en autorise l'utilisation en continu en évitant l'encrassement des électrodes.

Conformément à d'autres caractéristiques de l'invention, les moyens de contrôle de la vitesse d'extraction comportent un extracteur à débit réglable monté en aval du réacteur (le terme aval s'entend par rapport au sens d'écoulement des gaz). D'autres systèmes d'extraction contrôlée peuvent bien sûr être envisagés. Dans le cas d'un dispositif destiné à l'incinération de produits toujours identiques, une cheminée dont le tirage, fixe, mis au point pour le produit particulier une fois pour toutes, peut s'avérer une solution intéressante. Les moyens de contrôle de la vitesse d'admission du gaz comburant comportent une pompe à débit réglable montée en amont de l'admission. Là aussi, d'autres organes de contrôle tels que, par exemple, une vanne ou une buse à débit réglable, peuvent, selon le cas, constituer les moyens de contrôle de la vitesse d'admission du comburant. Cela est d'ailleurs valable pour le four de combustion et pour notre dispositif de post-incinération plasmatique.

Les moyens de réglage de la température des gaz comportent une résistance de chauffage des effluents, montée sur la conduite d'échappement des effluents. Selon une autre caractéristique de l'invention, le système de contrôle comporte aussi des moyens de mesures de différents paramètres de la combustion. Ces moyens de mesures sont équipés d'une série de capteurs tels que, par exemple, des thermomètres et des analyseurs de gaz permettant de rendre compte notamment de la température, de la composition et de la teneur en suie des effluents de combustion. D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre purement illustratif et non limitatif.

Tests 12

Le dispositif R3, selon la présente invention, a été installé sur une conduite d'extraction des gaz de combustion d'un simulateur thermique de combustion des explosifs ou d'autres corps organiques pouvant provoquer l'apparition des suies, des imbrûlés, des poussières, etc. Le réacteur est placé dans une position verticale assurant une convection naturelle du courant des fumées.

Le simulateur d'une telle combustion incomplète est basé sur des "lampes à pétrole" de différentes tailles, dans lesquelles le nitrobenzène liquide peut être brûlé de façon contrôlée. L'air (provenant du réseau de distribution d'air comprimé) souffle autour de la lampe (dont la flamme pouvait être allumée de manière électrique) et des fumées noires étaient introduites dans le réacteur R3. Nous disposons ainsi de fumées ayant une composition comparable du point de vue qualitatif tout en perdant le caractère explosif du TNT. La lampe étant pesée avant et après la combustion, le temps de l'expérience relève et le débit d'air parcourant notre dispositif R3 ainsi que la température des fumées sortantes mesurées, nous disposons ainsi d'informations importantes concernant le processus. Lors de cette expérience, nous ne possédions pas d'opacimètre, nous avons donc utilisé les méthodes chromatographiques d'analyse des fumées sortant du dispositif pour deux situations :

- la lampe allumée, réacteur plasma non alimenté,
- la lampe allumée, réacteur plasma en marche.

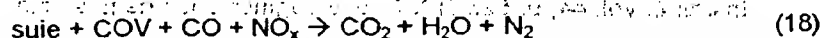
Les résultats des analyses (assez difficiles à cause d'une forte absorption des vapeurs du nitrobenzène et de produits de sa dégradation pyrolytique à l'intérieur de toutes les tuyauteries et surtout à l'intérieur des colonnes chromatographiques) ont montré une nette diminution de la totalité des vapeurs organiques dans les fumées. En effet, au lieu de procéder à une analyse détaillée et difficile des composants de la fumée, nous avons utilisé une colonne chromatographique "vide" en obtenant ainsi un signal provenant d'un détecteur d'ionisation de flamme (FID) caractérisant la totalité des substances organiques présentes. Le tableau ci-dessous indique les entrées et les sorties de certains tests :

N°	1	2	3	4	5	6
vitesse de combustion, kg/h	0,16	0,14	0,13	0,11	0,53	0,44
débit d'air comburant, m ³ (n)/h	4,8	13	7,2	5,4	7,2	9,0
température à l'entrée du R3, °C	180	160	100	130	280	
température à l'entrée du R3, °C	230	230	220	250	290	
facteur de dépollution (%)	20	6	7	5	4	3

Pour chaque expérience, nous avons observé une forte diminution de l'opacité de fumées sortant du dispositif R3 quelques secondes après qu'il été mis sous tension. Les résultats d'autres dosages effectués lors d'un test de post-incinération assistée par notre dispositif à décharges sont également très encourageants :

constituant analysé	CO	CO ₂	O ₂	NO	NO ₂	suie
sans plasma	760 ppm	13 %	7,6 %	1200 ppm	210 ppm	abondante
avec plasma	510 ppm	15 %	13 %	400 ppm	150 ppm	quasi nulle

Les tests indiquent sans doute un rôle positif de notre post-incinérateur à plasma. Les suies, certainement imbibées de vapeurs organiques probablement dangereuses et provenant de la combustion très incomplète de produits nitro-aromatiques, ont été brûlées (voir également la diminution de la concentration d'oxygène et l'augmentation du CO_2). Curieusement, la concentration des NO_x a également baissé, à la suite d'une réaction catalysée par le milieu plasmagène actif :



N'oublions pas que toute la combustion des corps organiques donne des quantités importantes de la vapeur d'eau qui n'a pas été prise en compte durant nos analyses basées sur un gaz sec. Cette vapeur entre, avec d'autres produits, dans l'enceinte du dispositif à plasma selon l'invention dans laquelle les décharges électriques la décomposent en radicaux extrêmement actifs de OH. Ces radicaux, et d'autres encore, forment finalement le milieu catalytique propice au déroulement de toutes les réactions d'oxydation se déroulant dans une ambiance relativement froide.

En se basant sur les effets observés pendant les tests, nous avons également pu démontrer que les fumées sortant de l'installation du brûlage trop diluées par l'air sont traitées plus difficilement. En effet, pour des raisons économiques et énergétiques liées à la taille du réacteur et à sa consommation électrique, il vaudrait mieux conduire la combustion thermique en léger défaut d'air et ensuite en ajouter directement un peu dans le réacteur à plasma pour satisfaire l'équation stoechiométrique de combustion.

Traitement thermique ou plasmachimique des poudres et granulés

La présente invention concerne également l'application du dispositif précédemment décrit pour traiter, de façon thermique ou plasmachimique, des particules solides en présence intime de l'énergie électrique dissipée dans un mélange de ces particules avec un gaz neutre ou réactif.

L'opération de chauffage, suivi éventuellement d'une transformation thermique et/ou chimique de poudres, est couramment utilisée. Elle peut être réalisée de mille et une façons en utilisant toutes sources d'énergie. Celle qui est le mieux adaptée est l'énergie électrique dissipée dans des fours dits "électriques" basés sur le principe "ohmique" appelé également "effet de Joule". Plusieurs agencements et types de résistances ohmiques sont utilisés dans les fours d'un volume allant de quelques mm^3 à plusieurs dizaines de m^3 .

Une solution particulière est de chauffer un gaz pour ensuite réaliser un échange d'énergie entre un gaz chaud et la poudre. Le gaz peut, par exemple, être chauffé dans un arc électrique, une décharge couronne ou celles alimentées par micro-ondes ou radiofréquences (RF). Les dispositifs sont appelés "torches à plasma" ou "plasmatrons". C'est seulement à la sortie d'un jet de gaz très chaud et partiellement ionisé ("plasma") produit par ces torches qu'on injecte des poudres suspendues dans un gaz. Parfois, on laisse seulement "tomber" des poudres dans un plasma préalablement produit à partir d'un gaz dit "plasmagène". Il existe également des solutions particulières où le mélange d'une poudre avec le gaz plasmagène froid est injecté dans un dispositif à plasma pour y être traité. Une autre solution trouvée dans la littérature est basée sur

un lit fluidisé ou entraîné par un jet de plasma provenant d'un plasmatron (autrement appelé "jaillissant"). Les réalisations utilisant un traitement thermique des poudres par plasmas sont nombreuses. Par exemple :

Une rotation assez rapide (300 - 1000 révolutions par minute) de la paroi extérieure d'un réacteur tubulaire à un seul arc posé dans son axe provoque, selon D. WHYMAN, J. Scient. Instrum., vol. 44, p. 525 (1967), une augmentation de la section d'arc, ce qui le rend apte à traiter des poudres qui autrement n'arrivent pas à pénétrer dans l'intérieur de la colonne très visqueuse d'arc.

En 1968, W.M. GOLDBERG (Brevet USA N°3404078) propose de placer des particules d'un conducteur électrique dans un lit fluidisé considéré comme une électrode, puis de passer un arc électrique entre ce lit et une autre électrode mise à la proximité du lit. Dans un Brevet Allemand N°2629508 cette invention est appliquée pour désulfurer les granules du charbon et les transformer en graphite.

M. FOEX et al. ont envisagé en 1968 (BF N° 68.182839) un dispositif de production de deux ou plusieurs jets de plasma convergents, ce qui permet d'allumer un ou plusieurs arcs électriques coalescents au sein des écoulements pouvant contenir également une matière pulvérulente.

Un autre dispositif à plasma pour traiter des poudres a été mis au point par C. BONET [Thèse de doctorat d'état, Perpignan (1973)]. Il est constitué de trois électrodes immobiles reliées au réseau triphasé et alimentées par un courant de 100 à 300 A.

De façon similaire par rapport au brevet de FOEX et al., A.L. MOSSE et al. revendique trois torches classiques immobiles à plasma d'arc d'une puissance totale allant jusqu'à 300 kW qui sont posées à 120° chacune autour d'un axe de réacteur tubulaire, voir BF N° 74.21873. Un gaz porteur entraîne une poudre vers le centre de coalescence de trois jets de plasma afin qu'elle y soit traitée.

Une précession de la cathode d'un seul arc en face de son anode tubulaire immobile donne une situation propice au traitement des grains plus ou moins fins qui sont ainsi entraînés dans la colonne d'arcs et/ou à sa queue décadente formant un cône, voir J.K. TYLKO, Brevet Canadien N°957733 (1974).

M.C.L. PATTERSON et al. décrivent en 1987, dans un communiqué au Symposium

"Pyrometall", p. 861, un réacteur à arcs électriques composé de 12 électrodes en graphite fixes, disposées symétriquement et à même hauteur autour de l'axe d'un réacteur cylindrique vertical.

Une zone de hautes températures (1400°C) est formée par de multiples arcs stationnant entre les électrodes. Une matière dure et granulée peut y être chauffée, suspendue dans un lit fluidisé et jaillissant dans un flux d'Argon, gaz onéreux. L'azote, étudié comme gaz porteur, s'est révélé très corrosif par rapport aux électrodes, surtout quand sa teneur dépasse 5 %. Aussi, un champ magnétique est nécessaire pour stabiliser la zone d'arcs parcourue par ce fort flux de gaz.

Il y a encore des tentatives anciennes pour faire agir un jet de plasma sortant d'une torche à plasma avec un lit jaillissant. La littérature sur ce sujet ainsi qu'une étude propre sont présentées par G. FLAMANT dans son article paru dans "Plasma Processing", vol. 10, p. 71 (1990). On y

constate que le jet de plasma entrant dans la structure qui abrite la poudre ne se mélange pas suffisamment bien avec la charge solide dans la direction radiale par rapport au jet. Le transfert de chaleur est alors insuffisant dans cette direction.

Enfin, K. NODA et al. proposent un réacteur à plasma généré par les micro-ondes sous une très basse pression (100 Pa) directement dans un lit fluidisé composé d'un gaz (H_2 , Ar, O_2 , N_2) et de particules fines, voir Kagaku Kogaku Ronbunshu, vol. 20, p. 21 (1994).

Tous ces dispositifs à plasma présentent une ou plusieurs difficultés à savoir :

- alimentations électriques compliquées et/ou à rendement insuffisant; pertes d'énergie à cause d'une nécessité de refroidir les électrodes d'arc,
- limitation de choix de gaz porteurs à cause de leur interaction avec les électrodes,
- interaction de la matière pulvérulente avec les électrodes (encrassement, empoisonnement, corrosion),
- pénétration insuffisante des grains dans le plasma et/ou températures trop hautes au centre de la colonne de plasma provoquant une évaporation de la matière, trop grandes quantités de gaz porteur (froid !) pour transporter les poudres vers l'intérieur d'une colonne visqueuse de plasma ce qui provoque une perte d'énergie,
- systèmes mécaniques de rotation rapide des électrodes ou des parois du réacteur,
- seules les particules conductrices peuvent être traitées (arcs dans les lits de particules),
- champs magnétiques à interposer pour stabiliser la décharge "multiple", etc.

Le dispositif ici proposé, objet de la présente invention, remédie à ces inconvénients. Il peut véritablement travailler dans un mélange solide/gaz d'une composition quasi indifférente. Nous avons constaté une étonnante facilité d'injection des corps solides dans le dispositif de cette invention. Ces corps peuvent se présenter sous forme d'une poussière portée par un gaz d'origine quelconque. Un tel mélange devient ainsi le milieu plasmagène dans lequel se développent directement les décharges électriques ici décrites. Nous verrons ci-dessous quelques exemples de traitement de différentes poudres et poussières fines, organiques ou minérales. Nous ne voyons pas de limites pour des applications possibles comme traitement du solide (désencrassement, réduction ou pré-réduction, oxydation, autre traitement chimique, sphéroidisation, autre traitement physique, ...). Enfin, évoquons des applications qui semblent être banales : traitement des solides compacts organiques, métalliques ou minéraux sont à envisager. Quelques-unes ont été déjà essayées. Les procédés bénéficiant de ce nouveau dispositif sont illustrés, de façon non limitative, par les tests à la pression atmosphérique, décrits ci-dessous et concernant :

- le simple préchauffage des solides,
- l'activation superficielle d'un granulat organique,
- la calcination oxydante d'un sable fin de fonderie et des granules d'un catalyseur,
- la calcination réductrice d'un alun.

Tests 13

La position verticale du dispositif R3, telle qu'indiquée sur la Fig. 2, facilite un traitement "en vol" de particules solides de toutes tailles, compatibles à la canalisation transportant le

mélange biphasique à l'entrée (haut) et à la sortie (bas) du réacteur et compatible à la plus petite distance entre les électrodes. Un long fonctionnement du réacteur a été testé qualitativement dans N₂, O₂, air, Ar, ou CO₂, pour quelques poudres comme :

- Al₂O₃, 63 à 125 µm,
- 5 • aluminosilicate (les microsphères d'un zéolite, catalyseur FCC), 0,16 mm,
- nickel 99,6 %, 0,21 mm,
- Cr₂O₃, 22 à 45 µm,
- SiO₂, 0,2 à 1 mm
- SiC, 0,16 à 0,20 mm,
- 10 • riz 7 mm.

Ce dernier corps sert comme modèle du traitement plasmachimique surfacique "à froid" et

sous pression atmosphérique. Pour un débit d'air suffisamment grand et une puissance électrique réduite, la décharge électrique a la forme d'une flamme électrique brillante, mais apparemment froide. Dans ces conditions, les grains du riz ne présentent que de faibles brûlures. Nous

15 démontrons ainsi la faisabilité d'une activation plasmachimique de surface de corps granulés fragiles, mis en contact avec la décharge développée dans le dispositif selon l'invention.

Les décharges électriques ne sont pas perturbées par la présence de particules solides non conductrices ou conductrices, qui peuvent ainsi être directement chauffées, ou bien transformées thermiquement et/ou chimiquement.

20 Test 14

La plupart des fondeurs utilisent du sable ordinaire ou des "sables" nobles (comme zircon) pour la fabrication des moules et des nœuds nécessaires à l'élaboration des pièces en

fonte, acier ou aluminium. Ces sables sont agglomérés en y incorporant des liants organiques (comme résines phénoliques), d'où l'appellation "sables chimiques". Après la coulée et la

25 solidification du métal, le moule est cassé. Des raisons économiques et/ou une législation déjà en vigueur visent à limiter la mise en décharge des sables ainsi pollués. Parmi les méthodes de traitement régénératif de sables pollués, nous pouvons citer un procédé électrique SUN SAND basé sur la dissipation de l'énergie dans les résistances électriques noyées dans un lit de sable. La consommation d'énergie électrique du procédé pourrait cependant être diminuée ; il faudrait pour

30 cela éviter l'excès d'air de fluidisation et/ou utiliser l'air enrichi en l'oxygène pour accélérer l'oxydation des résines et/ou augmenter la température de traitement. Ceci raccourcirait le temps de traitement (3 h) pendant lequel une grosse partie d'énergie est perdue par les parois du réacteur.

Nous avons donc eu une autre idée, celle d'organiser en une seule opération, la

35 combustion assistée d'un tel sable fin pollué, en le mettant en flux continu et en présence d'un gaz porteur riche en oxygène dans le dispositif R3. Nous avons pris comme cible des particules très fines (10 à 100 µm) issues du dépoussiérage d'un sable régénéré par un broyage mécanique. Une telle fraction contient 13 % de résines partiellement décomposées et son incinération correcte par des moyens classiques pose de sérieux problèmes. Il s'agit entre autres de confiner les particules

40 trop fines pendant un temps de séjour suffisant et à température élevée, ceci en présence d'air,

afin que les réactions d'oxydation des polluants soient complètes. Trois gaz porteurs/réactifs (air atmosphérique, air enrichi à 45 % en oxygène et l'oxygène de qualité 95 %) ont été testés.

En position verticale du réacteur R3, nous avons testé l'incinération superficielle "en vol" des résines présentes sur les particules fines introduites, avec le comburant, par le haut. Pour un flux de 0,8 kg/h du solide et 0,8 m³(n)/h de l'oxygène 45 %, nous observons un nettoyage d'environ 85 % de la quantité initiale du polluant résineux. Nous savons toutefois que notre réacteur expérimental, bien que travaillant à quatre étages en série, n'est pas encore destiné à des hautes températures de fonctionnement. Il sera donc faisable de traiter la matière pulvérulente qui traverse le réacteur multi-étages en un seul passage des grains par les zones successives de décharges électriques. Ce bon fonctionnement de l'opération peut s'expliquer par une activation extrême du milieu par les décharges électriques non stationnaires. Ces dernières produisent un plasma hors équilibre thermodynamique caractérisé, entre autre, par une apparition des espèces radicalaires très activées du type O₂* lesquelles participent alors dans des chaînes réactionnelles violentes d'oxydation non conventionnelle.

La quantité d'énergie, ajoutée à cette incinération assistée électriquement dans notre dispositif de taille laboratoire, est minime, car elle vient seulement comme complément à la chaleur provenant de la combustion complète des résines. Les résines phénoliques peuvent être présentées sous la formule chimique [C₇H₆O]_n et leur chaleur maximale de combustion est assez haute, d'environ 8,7 kWh/kg. En limitant la quantité du comburant juste au niveau ne dépassant pas sa quantité théorique (environ 1,7 m³(n)O₂/kg) et en limitant encore la masse de l'azote (ballast quasi inutile dans notre procédé) nous arrivons à "allumer" la combustion. L'apport électrique est assez bas, même sans récupération de l'énergie qui est pourtant emprisonnée dans les produits chauds. Cette consommation de l'énergie électrique sera encore plus basse pour des réalisations industrielles quand les produits sortants l'échangeront, même partiellement, avec les produits entrants.

Le procédé peut donc s'adapter à la teneur en résines des sables à traiter. La puissance électrique injectée ainsi que le débit et la qualité du comburant seront utilisés uniquement pour l'oxydation des résines. Cela aura des conséquences sur le rendement thermique et diminuera considérablement les coûts de traitement éventuel des rejets gazeux dans le cas de résines contenant d'autres polluants (comme soufre). La nature des fines traitées (des grains minéraux englobés par une couche organique) est la même que celle d'autres substances comme des catalyseurs pétrochimiques désactivés, ou autres résidus. Leur traitement dans le dispositif ici décrit ne posera donc aucun problème.

Test 15

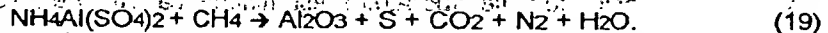
Grâce à la position verticale du réacteur R3 il s'est avéré possible d'y introduire d'assez gros granules d'un catalyseur désactivé par le coke et des composés soufrés. Ces granules noirs (diamètre 1 mm, longueur 6 mm) ont été traités dans l'oxygène à 95 %. Nous avons constaté une réaction exothermique d'oxydation du dépôt et un changement de la couleur de granules devenus verdâtres. Ces granules peuvent donc représenter un modèle du traitement oxydant des particules

d'une matière quelconque, l'oxydation étant assistée par plasma actif (hors équilibre) de la décharge électrique selon l'invention.

Test 16

Dans certains procédés de désulfuration industrielle des gaz ou des liquides, le produit final est un alun $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ considéré comme déchet toxique, à transformer éventuellement en un produit plus valable et/ou moins polluant. L'alun se présente sous forme cristalline. Après une déshydratation complète (par une voie classique) nous disposons d'une poudre cristalline d'une granulation moyenne de 0,8 mm. Lors des essais dans un four classique, nous avons constaté, pendant le chauffage de l'alun anhydre, qu'en aucun moment les produits de sa décomposition thermique ne présentent une phase liquide ou pâteuse. La réaction de calcination de l'alun progresse vers un mélange biphasique $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{vap})$ mais elle se termine seulement vers 1100°C.

L'idée nous est alors venue d'essayer de calciner l'alun déjà anhydre sous une atmosphère réductrice de CH_4 ou de gaz naturel, ceci pour obtenir une réduction *in situ* de l'oxyde de soufre en soufre élémentaire via une réaction visée :



Dans un filtre installé à la sortie du réacteur, nous avons recueilli un produit solide contenant un mélange de grains d' Al_2O_3 , de produits d'une décomposition partielle de l'alun et aussi de l'alun non transformé. Ce produit jaune contient également du soufre élémentaire, ce qui démontre la faisabilité d'un procédé de réduction valonisante de l'alun en une seule étape. De plus, nous avons constaté un fait nouveau : sous un excès de méthane, la calcination totale de l'alun est achevée vers 650°C en donnant, comme produit final, un mélange biphasique composé principalement de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ et CH_4 non transformé. Nous pouvons ainsi envisager un processus nouveau de valonisation destructive de l'alun anhydre par sa calcination

sous atmosphère réductrice d'un hydrocarbure léger (comme méthane) effectuée "en vol" dans notre dispositif R3. En même temps, nous proposons une réduction plasmachimique totale du mélange $\text{SO}_2 + \text{N}_2 + \text{CH}_4$ vers le soufre élémentaire, cela à basse température. Le fractionnement des produits serait très facile : il suffirait d'effectuer tout d'abord une séparation des gaz, des vapeurs (CH_4 non réagi, N_2 , vapeur d'eau, vapeur de soufre) et du solide (Al_2O_3), suivie d'une séparation du soufre liquide et de la vapeur d'eau à plus basse température.

Remarques après les tests 13 - 16

Nous soulignons la facilité de réalisation de procédés nouveaux de préchauffage, de traitement oxydant ou réducteur, ou encore d'activation d'une matière solide soit granulée soit sous forme de poudre. Toutes ces opérations sont effectuées dans le nouveau dispositif à décharges électriques selon l'invention, en présence d'un gaz neutre ou réactif. Les points d'attachement de la décharge se déplacent perpendiculairement par rapport à la direction du flux biphasique gaz/solide avec toutefois, une vitesse très supérieure à celle du flux. Tout cela améliore un brassage entre la décharge transversale par rapport au flux et le flux même. Une ambiance hors équilibre thermodynamique, une forte dissipation locale d'énergie, des gradients très forts de vitesses et de densités d'énergie (car on ne peut pas attribuer à la décharge une

température au sens thermodynamique), la présence d'espèces très actives au sein de la décharge et dans une zone de post-décharge sont des actions qui provoquent une intensification des processus thermiques et chimiques ajoutant leur énergie à la dissipation électrique. Nous nous trouvons ainsi en face de nouveaux réacteurs thermiques et plasmachimiques dans lesquels, par assistance électrique bien organisée, nous pouvons effectuer facilement de multiples traitements thermiques, chimiques, plasmiques et leurs combinaisons.

Dégraissage, décapage ou passivation plasmachimique de métaux

Le dispositif de l'invention s'applique encore au dégraissage, et/ou de décapage et/ou de passivation de métaux exposés aux décharges générées par ce dispositif sous une pression réduite. Un tel procédé n'est pas polluant car aucun il ne nécessite l'utilisation d'aucun produit chimique.

Les sociétés transformatrices des métaux cherchent à améliorer leurs procédés de traitement de surface des produits obtenus, par exemple, par étirage à froid. Pour faciliter l'opération d'étirage, on introduit un lubrifiant dans la filière. Ce lubrifiant hydrocarboné demeure à la surface des produits en laissant une couche huileuse qui persiste. Néanmoins, son excès peut constituer un inconvénient car il est aussi parfois indispensable de disposer de produits totalement exempts d'huiles et d'autres substances organiques, ceci par exemple pour réaliser des traitements de surface ultérieurs. Ces produits devraient être dans certains cas bien passivés : protégés par une couche fine et homogène d'oxydes, d'un inhibiteur ou munis d'une toute autre protection.

Les procédés industriels conventionnels, pratiqués depuis les années 1920 pour réaliser la fonction dégraissage et décapage à base de solvants ou de lessives basiques sont toxiques, polluants, coûteux et consommateurs d'énergie.

Des décharges électriques sont les moyens adéquats pour effectuer ces opérations. Si on introduit une pièce à l'action du plasma, la surface de cette pièce contenant une matière organique (par exemple des hydrocarbures) est exposée à la fois aux quatre constituants actifs de plasma (électrons libres, ions, éléments neutres, photons UV) et aux trois types d'énergie (cinétique, chimique et électromagnétique). Ceux-ci sont véhiculés avec des intensités plus ou moins grandes par ces constituants dont la durée de vie est plus ou moins longue. Les applications de ce bombardement sous plasma pour le traitement des matières déposées sur la surface métallique découlent de tout ce qui précède. Dans les procédés de traitement des surfaces par plasmas, le plasma a donc pour fonction de produire ces espèces actives qui, en interagissant avec la surface des matériaux, transforment la structure chimique de cette surface et tout ce qui s'y trouve déposé. Le plasma, suivant sa composition gazeuse, peut par exemple décapier et/ou dégraisser ou encore passiver la surface du matériau. Les matériaux traités peuvent être des semi-conducteurs ou des métaux. Le décapage et dégraissage des surfaces métalliques est une technologie-clé, par exemple pour l'accrochage de couches ultérieures qui doivent augmenter la dureté, la résistance à la corrosion du matériau, etc. La littérature du sujet nous enseigne que cette idée n'est pas nouvelle. En voici quelques exemples :

J. FESSMANN et al. [Surface & Coating Technology, vol. 59, p. 290-296 (1992)]

appliquent un plasma généré par la radiofréquence RF (13,56 MHz) ou par les micro-ondes (2,45 GHz) pour dégraisser les métaux. Le procédé est destiné à des huiles contenant des groupes fonctionnels riches en oxygène (hydroxyles ou esters) et surtout exemptes d'ions de métaux lourds.

D. KORZEC et al. [J. of Vacuum Science. and Technology, vol. 12 (2), p. 369-378 (1994)]

décrivent un dispositif expérimental de dégraissage de métaux sous une très basse pression de 1 à 100 Pa en présence d'un plasma généré par une décharge capacitive de 13,56 MHz mise dans un champ magnétique. Le métal traité devrait être préchauffé jusqu'à 140°C pour augmenter la vitesse de dégraissage mais, à des températures supérieures à 140°C, les auteurs observent une couche dure d'un produit parasite qui se forme par polymérisation lors du traitement.

A. BELKIND et al. [Surface & Coating Technology, vol. 68/69, p. 804-808 (1994)] font part de leur système de dégraissage d'aluminium par les décharges électriques partant d'une multiple cathode creuse, l'autre électrode étant le métal traité. Ce dispositif (bairrète) d'une longueur d'environ 38 cm est noyé dans l'oxygène sous une très basse pression de 80 à 100 Pa. La décharge est soumise à un champ magnétique pour l'extraire de la cathode. Un apport énergétique de l'ordre de 3 à 10 MJ est nécessaire par kg d'huile enlevée. Les auteurs estiment qu'il faudrait environ 60 kW de puissance, pour dégraisser une bande d'aluminium passant à vitesse de 5 m/s par leur système à 640 cathodes creuses. Les mêmes auteurs présentent ensuite une étude approfondie [Surface & Coating Technology, vol. 76/77, p. 738-743 (1995)] sur une

bande d'aluminium de 65 cm de largeur se déroulant d'une bobine à l'autre. Mais cette fois leur résultat ne confirme pas les estimations précédentes, car le taux de dégraissage mesuré n'est pas satisfaisant. En effet, ils observent une re-déposition de l'huile évaporée lors du traitement à plasma sur une surface nettoyée et devenue froide hors de la décharge. Nous y voyons alors une action plutôt thermique de la décharge et non une oxydation plasmachimique de l'huile ! Pour y remédier, les auteurs proposent d'utiliser plusieurs chambres séparées de traitement dans l'oxygène pur, chacune d'elles pompée séparément ...

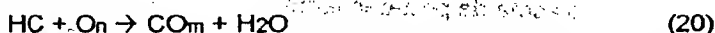
On trouve également dans la littérature des réacteurs à plasma à flux de gaz, ce qui veut dire qu'un plasma réactif est produit en amont de l'écoulement dans un tube à décharge alors que les matériaux à traiter sont en aval, dans un autre compartiment. Les surfaces sont ainsi traitées dans une post-décharge en flux par les espèces actives neutres en provenance du réacteur séparé à plasma. De tels plasmas sont réalisés dans des mélanges Ar + gaz moléculaires (N₂, O₂, H₂) en flux rapides, les décharges fonctionnant à basses pressions entre 130 et 1300 Pa, en régime luminescent, à des puissances d'environ 100 W.

Les réalisations ci-dessus résumées sont cependant techniquement compliquées, les moyens utilisés sont plutôt lourds et onéreux, donc inadaptés pour une application industrielle massive et en mode continu. Le défaut principal de ces décharges est la nécessité d'entretenir un vide assez poussé, dans les mélanges particuliers des gaz ou avec l'oxygène seul comme gaz résiduel, afin de développer une décharge "silencieuse" suffisamment volumineuse pour traiter une surface maximale. Sinon, la décharge électrique a une forte tendance à se transformer en un

arc électrique ayant un pied de contact plutôt ponctuel, ce qui provoque une surchauffe locale pouvant endommager la pièce à traiter. Un autre point critiquable des solutions ci-dessus présentées concerne les alimentations électriques très sophistiquées de micro-ondes ou radiofréquences avec un faible rendement énergétique de transformation.

5. Nous avons eu l'idée de vérifier l'action d'un certain type de plasma froid produit par de très simples décharges électriques glissantes sur les surfaces métalliques polluées. Dans le cadre d'une étude sur les moyens techniques, écologiques et économiques de dégraissage et de décapage, nous avons testé diverses techniques utilisant nos différentes décharges électriques. Nous explorons ainsi la voie de traitement par plasmas froids et en particulier ceux créés dans le dispositif à décharges glissantes, objet de la présente invention. Dans ce procédé, les décharges électriques à haute tension, mais à faible courant, sont créées entre deux ou plusieurs électrodes de forme particulière. Un gaz "plasmagène" (par exemple l'air) est quasi stagnant entre les électrodes mobiles étirant la décharge électrique. Le plasma froid de la décharge et de post-décharge générées par le dispositif est hors équilibre thermodynamique et donc très actif chimiquement, ce qui permet de réaliser de multiples réactions. L'invention ici décrite applique le concept de GlidArc II au traitement des surfaces métalliques. Tirant avantage de son caractère conducteur, l'objet métallique à traiter peut se substituer à une des électrodes habituelles. Les processus ainsi engendrés sont les suivants :

- Une oxydation partielle ($m = 1$) ou totale ($m = 2$) du carbone provenant de la couche d'hydrocarbures (HC), selon un schéma



où O_n signifie aussi bien la molécule d'oxygène ($n = 2$) dans son état fondamental que celle O_n^* activée par plasma (par exemple via une excitation électronique, vibrationnelle, rotationnelle ou deux ou trois de ces excitations à la fois). Le processus peut également impliquer un ion moléculaire O_2^+ ($m = 2$) ou l'atome O^+ ($n = 1$). Dans des décharges comme les nôtres, un rôle positif peut être aussi attribué aux oxydes d'azote NO_x ($x = 1$ ou 2) générés dans la zone de décharge ou de post-décharge et diffusant vers le polluant où ils réagissent comme un fort oxydant d'hydrocarbures, par exemple via :



- Un craquage de l'HC initial produisant les HC secondaires à poids moléculaires faibles. Un rôle particulier peut être également joué dans ce cas par l'azote activé dans la décharge ou dans une zone proche de la post-décharge.
- Une réduction des oxydes métalliques superficiels.
- Dans certains cas d'un traitement légèrement prolongé et/ou sous atmosphère contrôlée, nous pouvons, après un nettoyage de la couche grasseuse par son oxydation, agir avec le même plasma sur la surface métallique en provoquant sa passivation par l'oxydation contrôlée.

Il est utile de rappeler à cette occasion que le plasma froid généré dans notre dispositif GlidArc II est issu d'une décharge électrique et d'une post-décharge et que le plasma de post-décharge procède d'un plasma de décharge proprement dite. Les deux plasmas sont séparés par une zone de transition très courte à fort gradient de température et de concentration électronique,

ce qui crée une situation de déséquilibre propice au traitement. La post-décharge ayant un volume plus important, est un milieu non ionique, qui ne rayonne pas de photons énergétiques. Elle contient des atomes, des radicaux libres et des molécules excitées en relativement forte concentration. La température de translation de molécules dans cette zone est généralement proche de la température ambiante. Ce milieu n'est pas créé par le champ électrique, mais obtenu en dehors de lui, à partir de collisions inélastiques. La zone de post-décharge peut avoir une extension très importante. Elle possède des propriétés physico-chimiques très intéressantes, tant pour le traitement réducteur de surface que pour les synthèses en couche mince sur différents substrats, comme par exemple une oxydation/passivation. Voici les espèces réactives principales générées dans l'azote, l'oxygène ou dans l'air ainsi que ses propriétés :

- L'atome d'azote à l'état fondamental $N(^4S)$ ayant l'énergie potentielle de 430 kJ/mole et une durée de vie apparente de 10 s. Cette longévité s'explique par des réactions de transfert se produisant in situ dans la post-décharge où des collisions inélastiques sont à l'origine d'une redissociation de l'azote moléculaire à l'intérieur de la post-décharge. Il y a donc une autoproduction des atomes d'azote dans le plasma.
- Le diazote N_2 à l'état électronique fondamental ($^1\Sigma^g$) mais excité vibrationnellement ("température" de vibration de 3 kK) ; cette molécule est un précieux facteur énergétique.
- Le diazote électroniquement excité à l'état triplet, en particulier $A(^3\Sigma_u)$ métastable d'énergie 579 kJ/mole ; il joue également un rôle très important pour les propriétés physico-chimiques de plasma de post-décharge.
- L'atome d'oxygène à l'état fondamental $O(^3P)$ ayant une durée de vie de l'ordre de la minute.
- Le dioxygène électroniquement excité métastable $O_2(^1\Delta$ et $^1\Sigma$), les deux ayant une durée de vie également de l'ordre de la minute.
- L'oxyde d'azote NO qui est aussi la source des atomes d'oxygène du fait des réactions des atomes d'azote sur le NO, les plus rapides qui soient connues en milieu radicalaire.

Les substances organiques telles que la graisse, l'huile, la cire ou les solvants entrent donc en réaction chimique avec ces espèces hautement actives et sont « brûlées » à la température ambiante sans résidus. Ce processus ne produit que des déchets gazeux de bas poids moléculaire qui peuvent être éliminés sans aucun problème, les faibles teneurs en CO ne présentant aucun danger.

Nous avons envisagé, dès le début, une possibilité de travailler sous un vide primaire dynamique. A cet effet, le réacteur R2 a été aménagé pour permettre une introduction facile des échantillons métalliques ou métallisés ainsi que différents gaz, afin de tester le procédé.

Tests 17

Nous avons effectué quelques tests à pression atmosphérique, dans l'air stagnant ou avec un très faible débit d'air, au moyen d'une brosse en acier de 100 mm de diamètre et un plat de cuivre de 25 mm de largeur et 1 mm d'épaisseur. Ces tests ont donné un effet satisfaisant de dégraissage.

Cet effet devient plus prononcé encore quand le système GlidArc II est placé sous un vide partiel dynamique. Plusieurs tests à pression résiduelle d'air variant de 1 à 20 kPa ont été

effectués. De façon étonnante, la pression optimale de dégraissage se situerait plutôt vers 5 à 10 kPa, ce qui nous ouvre de larges applications industrielles. De ce fait, on ne serait plus soucieux d'étanchéités accrues de portes de passage continu de profilés à travers de cellules de traitement de surface. On pourrait, par exemple, placer côte-à-côte des "brosses" tournantes à proximité des métaux à traiter en les mettant de chaque côté d'un meplat en mouvement et éventuellement en les installant côte-à-côte à proximité des larges bandes à traiter. Il suffirait ensuite de placer de tels systèmes de brosses l'un après l'autre le long des pièces longues et/ou en mouvement continu. Puis, il faudrait organiser une arrivée de gaz (par exemple air) à proximité des brosses ou d'autres électrodes tournantes...

- 10 Le plasma à l'oxygène provenant de l'air entrant dans le réacteur s'est donc révélé très efficace pour le dégraissage du cuivre. Ce plasma sera également efficace pour traiter les surfaces d'autres métaux, car pour fermer un circuit électrique de la décharge, ce n'est pas la nature particulière d'un métal qui l'emporte, mais seulement sa propriété de conducteur. Le procédé est particulièrement efficace lorsque les films résiduels sont assez fins, ce qui est le cas
- 15 des profilés sortant d'une filière ou d'un autre élément formateur. La formation de produits volatils à très basse masse moléculaire constitue l'élément déterminant dans ce procédé à plasma de GlidArc II.

- 20 La comparaison entre les différents procédés, disponibles sur le marché pour le traitement préalable des surfaces de pièces industrielles, doit être appréhendée sous le triple aspect du coût d'exploitation, de la flexibilité opérationnelle et de la sauvegarde de l'environnement.

- Le coût d'exploitation du procédé assisté par plasmas générés dans les dispositifs proposés GlidArc II sera l'un des plus faibles compte tenu : des quantités faibles ou nulles de réactifs mises en jeu (par exemple, le seul réactif est l'air qui entre dans le réacteur par des fuites contrôlées !), du niveau très bas des dépenses de maintenance (pièces sans usure) et des consommations énergétiques très modérées.
- L'aspect technique de l'invention peut être analysé selon quatre axes : rapidité de processus, grande facilité de contrôle et régulation, flexibilité vis-à-vis du type de pièces traitées (forme, volume, etc.) et adaptabilité de l'implantation opérationnelle, avec la possibilité d'installation de batteries en parallèle débouchant sur une chaîne de transfert continu. Sur ces quatre points, les possibilités sont excellentes.
- Le procédé est certainement l'un des moins polluants pour le personnel et pour l'environnement en raison de quatre caractéristiques essentielles dans ce domaine : nocivité nulle de gaz de procédé utilisé (par exemple air), volume et nocivité quasiment nuls des gaz d'échappement (CO étant en quantités très faibles) et grande sécurité des matériels et équipements soumis à des efforts faibles avec des variations d'amplitudes limitées.

35 Rappelons encore les principaux avantages de notre technologie du plasma à pression réduite qui sont :

- procédé par voie sèche;
- économie d'énergie grâce à une faible consommation d'électricité;

- faible coût d'exploitation grâce à des gaz peu onéreux ou gratuits (l'air);
- processus chimique pouvant être interrompu par coupure de l'alimentation électrique;
- travail dans un environnement propre et sûr, facilité d'utilisation;
- haut pouvoir de pénétration (un atout pour le dégraissage de pièces moulées complexes);
- régime stable, bonne reproductibilité, excellent contrôle du procédé;
- dispense de l'autorisation prévue dans le cadre des règlements en matière de protection contre les émissions;

Il faut aussi souligner que les pièces sont absolument sèches après le traitement donc, elles ne nécessitent aucun séchage supplémentaire.

10 Conversion du dioxyde de soufre en soufre élémentaire

L'objet de l'invention est encore un procédé de conversion du dioxyde de soufre en soufre élémentaire par la réduction de SO_2 menée dans le dispositif de l'invention en présence d'un quelconque agent réducteur.

15 L'augmentation constante des émissions du dioxyde de soufre dans l'atmosphère, en raison de l'activité industrielle, provoque une série de problèmes graves concernant la protection de l'environnement naturel. La nécessité d'abaisser le niveau d'émission du dioxyde de soufre exige une amélioration des procédés connus de désulfuration. Ces procédés présentent un certain nombre de défauts qui limitent leur efficacité et leur rendement.

20 Nous connaissons un procédé basé sur le coke actif qui consiste à adsorber du dioxyde de soufre dilué dans des gaz de combustion sur ce coke puis à le désorber thermiquement par une oxydation en SO_3 . Une telle méthode régénératrice mène le plus souvent vers la production d'acide sulfurique ou, plus rarement, de sulfate d'ammonium, produits de moins en moins recherchés. C'est cependant une méthode qui rend disponibles des flux de gaz assez concentrés en SO_2 .

25 La réduction des oxydes de soufre en soufre élémentaire est connue. On utilise comme réducteurs de nombreuses substances, comme carbone, CS_2 , hydrogène et hydrogène sulfuré. Malgré une thermodynamique favorable du procédé, cette réduction n'est possible qu'en l'absence d'oxygène et de traces d'eau. La réalisation pratique de la réduction du SO_2 en soufre demande donc de conduire ce processus à des températures relativement élevées (plus de 500°C) ou en présence de catalyseurs. L'utilisation d'un catalyseur, dans la plupart des cas, doit être précédée d'un dépoussiérage fin et d'une épuration du gaz de l'arsenic, du sélénium et autres poisons. Cela demande souvent un refroidissement, voire une déshumidification du gaz, ce qui induit des pertes sensibles d'énergie d'où la nécessité d'emploi d'échangeurs de chaleur travaillant dans une

30 atmosphère particulièrement corrosive.

35 Le présent procédé, objet de cette invention, est affranchi des défauts ci-dessus. Il est basé sur une conversion électrochimique du dioxyde de soufre en soufre élémentaire. Comme agent réducteur on utilisera favorablement le gaz naturel, les gaz de cokeries, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, les gaz contenant H_2 et CO en même temps, des hydrocarbures légers ou les vapeurs

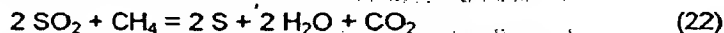
d'hydrocarbures lourds, les déchets lourds pétroliers, le charbon en poudre ou tout autre corps organique présentant une granulation compatible avec le dispositif de la présente invention.

Les propriétés catalytiques des plasmas hors équilibre, qui sont connus pour leurs aptitudes à conduire des réactions déjà citées dans le présent texte, plus particulièrement celle observée lors de la réduction (Test 16) de l'alun, se sont révélées, de façon inattendue, efficaces pour conduire la réaction de réduction du SO_2 sans la présence d' Al_2O_3 . Notamment, l'application du dispositif de génération de plasma hors équilibre selon l'invention, ceci sous pression proche de la pression atmosphérique, s'est révélée particulièrement favorable. En conséquence, le procédé selon l'invention peut être facilement réalisé à l'échelle industrielle.

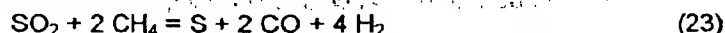
Le procédé est totalement sans déchets. Son produit en est le soufre élémentaire sous forme solide, qui comparé par exemple à l'acide sulfurique, est un produit neutre et facilement commercialisable. Une application d'une décharge électrique "froide" ne pose pas de problème dans les conditions techniques d'une centrale électrique ou thermique. Un avantage supplémentaire du procédé est l'élimination des oxydes d'azote et leur transformation électrochimique en azote libre, produit inoffensif pour l'environnement. Le procédé selon l'invention est illustré par les exemples ci-dessous.

Test 18

La réduction électrochimique du dioxyde de soufre par le méthane a été faite dans le réacteur R1. Le mélange de composition 50 % vol. SO_2 et 50 % vol. CH_4 a été introduit dans le réacteur à la température de 20°C avec un débit de $1 \text{ m}^3(\text{n})/\text{h}$. Le gaz a subi l'action de la décharge d'une puissance de 0,3 kW ce qui a conduit à la réaction :



Le passage de cette réaction a été prouvé par la présence abondante de soufre et d'eau dans le réacteur froid et également de CO_2 dans le gaz sortant. Une réaction secondaire de conversion du méthane en gaz de synthèse ainsi qu'une réaction très peu abondante de synthèse d'hydrogène sulfuré (0,2 % dans le gaz sortant) ont été observées :



On note qu'environ 60 % de la quantité initiale du SO_2 ont été réduits en soufre élémentaire.

Test 19

La réduction électrochimique du dioxyde de soufre par le charbon broyé a été faite, de façon qualitative, dans le réacteur R3. Le mélange gazeux de composition 0,1 % vol. SO_2 dans un gaz de combustion simulé (l'analyse du gaz sec donnant 8 % O_2 , 10 % CO_2 , 82 % N_2) a été introduit en bas du réacteur de la Fig. 2 posé verticalement. Par une autre ouverture en haut du réacteur, nous introduisons la poudre de charbon (granulation $\sim 1 \text{ mm}$). Le corps du réacteur a été préchauffé à plus de 100°C pour éviter une condensation de la vapeur d'eau portée par le gaz de combustion simulé. Le mélange biphasique à contre-courant a subi l'action de la décharge d'une puissance d'environ 1 kW ce qui a conduit à la réduction d'une partie importante de SO_2 vers le soufre solide visible à la sortie du réacteur, où nous détectons également les produits de la gazéification (H_2 et CO) ainsi que d'autres composés soufrés : H_2S et COS .

En contact avec de l'eau et du SO_2 encore présent dans les gaz sortants, nous obtenons la disparition de tout composé soufre au profit du soufre colloïdal, voir la réaction (11) déjà citée et les réactions similaires:

A l'occasion de ce test nous constatons, lors des analyses habituelles portant sur d'autres polluants mineurs, que la concentration de NO_x , initialement de 200 ppm, diminue de façon similaire à celle obtenue lors des tests avec la dépollution des fumées du nitrobenzène. La seule explication est donc que ce polluant se présente dans la décharge active selon l'invention, comme agent d'oxydation vis-à-vis d'un réducteur ajouté pour agir avec le SO_2 (carbone, méthane ou autre).

Remarques finales

- Aucune difficulté n'a été notée lors des expériences et l'extrapolation à des grands débits est facile.
- Le coût énergétique de traitement des corps dans les réacteurs GlidArc II apparaît peu élevé.
- 15 • On note l'absence de tout catalyseur sauf celui généré spontanément par la décharge électrique.
- L'appareillage est très compact et peut donc être transporté et installé près du site de stockage des produits à traiter.
- Le procédé ne dépend pas de la composition chimique ni de la pureté des produits à traiter.
- 20 • Les réacteurs GlidArc II n'ont pas d'inertie thermique et peuvent donc répondre très vite aux signaux de contrôle.
- Lors d'un traitement dépolluant, les gaz de sortie ne comportent aucun ballast de gaz ajouté augmentant leur volume, ce qui rend plus facile les opérations d'un tel traitement final des gaz.
- 25 Le nouveau dispositif, objet de la présente invention présente
 - une bonne résistance des matériaux à une température élevée,
 - une bonne résistance à la corrosion,
 - une bonne étanchéité,
 - une bonne isolation électrique,
 - une fabrication mécanique aisée (pas de difficulté de l'usinage, pièces disponibles)
 - 30 • une bonne rigidité mécanique de l'ensemble (longueur totale réduite par facteur de cinq),
 - une rapidité d'exécution,
 - un coût très raisonnable.

REVENDEICATIONS

- 1) Dispositif pour produire des décharges électriques hors équilibre caractérisé par la mise en œuvre d'une ou plusieurs décharges entre deux ou plusieurs électrodes dont une au moins est mobile de façon à étirer rapidement ces décharges, à les mettre hors équilibre thermique et à balayer par ces décharges un flux de matière en vue d'y réaliser des réactions chimiques spécifiques sous l'action des électrons, des ions et des radicaux libres produits dans les décharges et parsemés autour d'elles.
- 2) Dispositif selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'un ou plusieurs générateurs électriques polyphasés alimentent les décharges du dispositif de façon à ce que chaque phase de ces générateurs soit connectée à une électrode fixe du dispositif et que le point neutre de chaque générateur soit connecté à l'électrode mobile dudit dispositif, ladite électrode mobile étant lisse, dentée ou sous forme d'une brosse conductrice et sachant qu'on peut mettre en œuvre plusieurs tels dispositifs, l'un après l'autre, pour former des étages en série, chacun étage comprenant plusieurs électrodes fixes et une électrode mobile.
- 3) Procédé de traitement de la matière monophasique ou polyphasique, caractérisé en ce que le dispositif selon les revendications 1 et 2 est mis dans une enceinte supportant une pression entre 0,1 et 5 bars et une température maximale de 1000°C et que ladite matière comportant gaz et/ou vapeurs et/ou particules solides et/ou particules liquides est injectée, à la température ambiante ou préchauffée, dans cette enceinte pour y subir un traitement purificateur, destructeur et/ou une conversion chimique, ledit traitement provoqué par les décharges électriques actives produites par le dispositif, sachant que les produits du traitement sont extraits de façon continue de ladite enceinte.
- 4) Traitement destructif de composés halogéno-organiques selon la revendication 3 caractérisé en ce que la matière traitée contient ces composés mélangés avec de l'hydrogène élémentaire ou bien avec de la vapeur d'eau accompagnée éventuellement de l'oxygène.
- 5) Traitement de conversion pyrolytique des hydrocarbures légers en l'hydrogène, l'acétylène et l'éthylène selon la revendication 3.
- 6) Traitement selon revendication 3 caractérisé en ce qu'on élimine la matière comme suies, autres imbrûlés solides, brouillards de liquides organiques, vapeurs d'hydrocarbures, solvants organiques ou tout autre composé organique volatil (COV) contenant carbone, hydrogène et éventuellement oxygène et/ou azote, ladite matière étant présente dans l'air ou dans les effluents de combustion, sachant que l'élimination de ladite matière se passe par son oxydation jusqu'à CO_2 et H_2O dans une décharge électrique selon les revendications 1 ou 2.
- 7) Traitement dépolluant et destructeur, selon la revendication 3, de gaz ou vapeurs contenant les composés soufrés tels que H_2S , mercaptans ou autres sulfures organiques, caractérisé par l'oxydation de ces gaz et/ou vapeurs jusqu'à SO_2 qui, étant mis en contact avec l'eau et lesdits composés encore présents dans la matière à dépolluer, devient à son tour l'agent captant et détruisant lesdits composés en donnant le soufre élémentaire comme produit final non toxique.

8) Traitement destructeur et valorisant, selon la revendication 3, des gaz contenant de fortes teneurs en l'hydrogène sulfuré, éventuellement accompagné en gaz carbonique, caractérisé par la dissociation de l' H_2S en l'hydrogène et le soufre, éventuellement accompagnés de CO et le GOS, ce dernier pouvant être séparé de H_2 et CO par sa mise en contact avec de l'eau.

9) Traitement destructeur et valorisant, selon la revendication 3, des gaz contenant de fortes teneurs en protoxyde d'azote N_2O , caractérisé par la dissociation majoritaire de N_2O en NO.

10) Traitement de conversion thermique et/ou chimique selon la revendication 3 sachant que la matière à convertir est composée d'un mélange biphasique gaz/solide, que ledit solide est granulé ou pulvérulent et composé d'un seul corps pur ou d'un mélange quelconque, homogène ou non homogène, des corps solides, et que ledit gaz est neutre ou réactif, composé d'un seul gaz pur ou d'un mélange quelconque des gaz, ledit traitement étant aussi caractérisé en ce que le mélange biphasique traverse le dispositif selon la revendication 1 et 2 et ce que le traitement dudit mélange biphasique consiste à déposer, par oxydation, des sables de fondene ou des granules de catalyseurs ou toute autre matière inorganique souillée par un dépôt contenant le carbone et/ou

15 ses composés organiques, à calciner l'alun anhydre $NH_4Al(SO_4)_2$ dans un flux d'un gaz réducteur, comme méthane, ce qui provoque sa décomposition en Al_2O_3 , N_2 , H_2O et SO_2 suivie éventuellement de la réduction de SO_2 en soufre, ou encore à activer la surface d'un quelconque solide organique.

20 11) Conversion, selon la revendication 3, des oxydes de soufre et/ou d'azote, tels que SO_2 et/ou NO_x , en soufre et/ou azote élémentaires, caractérisé en ce que lesdits oxydes contenus dans un gaz de combustion ou dans un gaz issu d'un quelconque procédé industriel et ayant une teneur en SO_2 au moins 0,1 % vol. et/ou une teneur en NO_x au moins de 200 ppm, subissent une telle conversion réductrice dans le dispositif selon les revendications 1 ou 2, la conversion étant provoquée par une présence d'un corps réducteur gazeux, liquide ou solide, éventuellement

25 accompagné d'un corps neutre, comme Al_2O_3 , granulé ou pulvérulent.

12) Procédé de traitement de surface métallique selon la revendication 3, caractérisé en ce que dans l'atmosphère d'un gaz actif, contenant de préférence l'oxygène sous pression inférieure à 1 bar, on génère au moins une décharge électrique selon les revendications 1 et 2, ladite décharge éclatant entre au moins une électrode mobile et des zones réduites successives de ladite surface d'une pièce à traiter agissant en tant que l'autre et unique électrode, et en ce que

30 chacune desdites zones réduites devienne successivement l'endroit d'attachement d'au moins un pied de décharge, que cet endroit reçoive un flux d'espèces actives moléculaires, atomiques, ioniques et radicalaires de façon à ce que ces espèces agissent de manière chimique et physique avec ladite surface de cet endroit et de sa proximité, ce qui provoque un traitement chimique et

35 physique de dégraissage, de décapage et/ou de passivation de ladite pièce métallique ou métallisée.

1/5

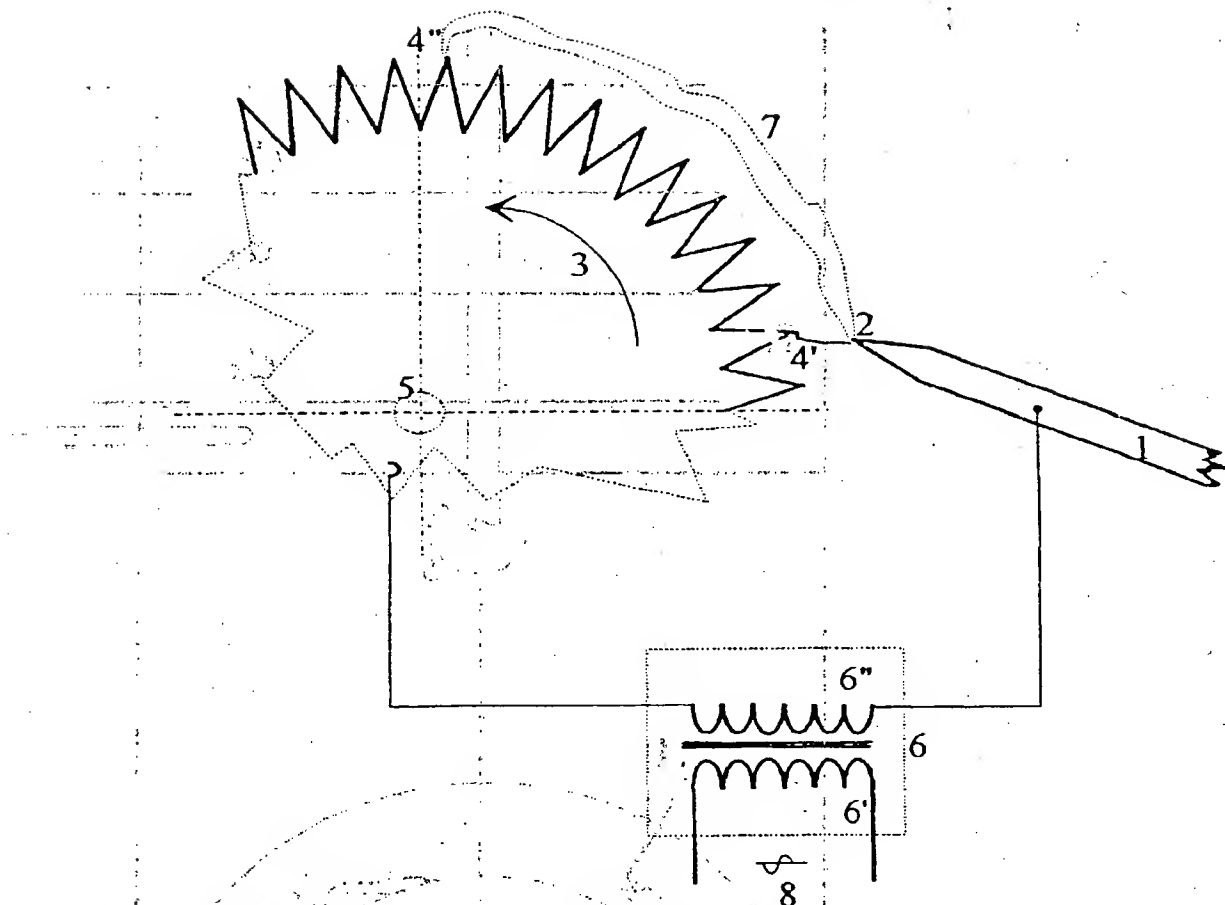


Fig. 1

2/5

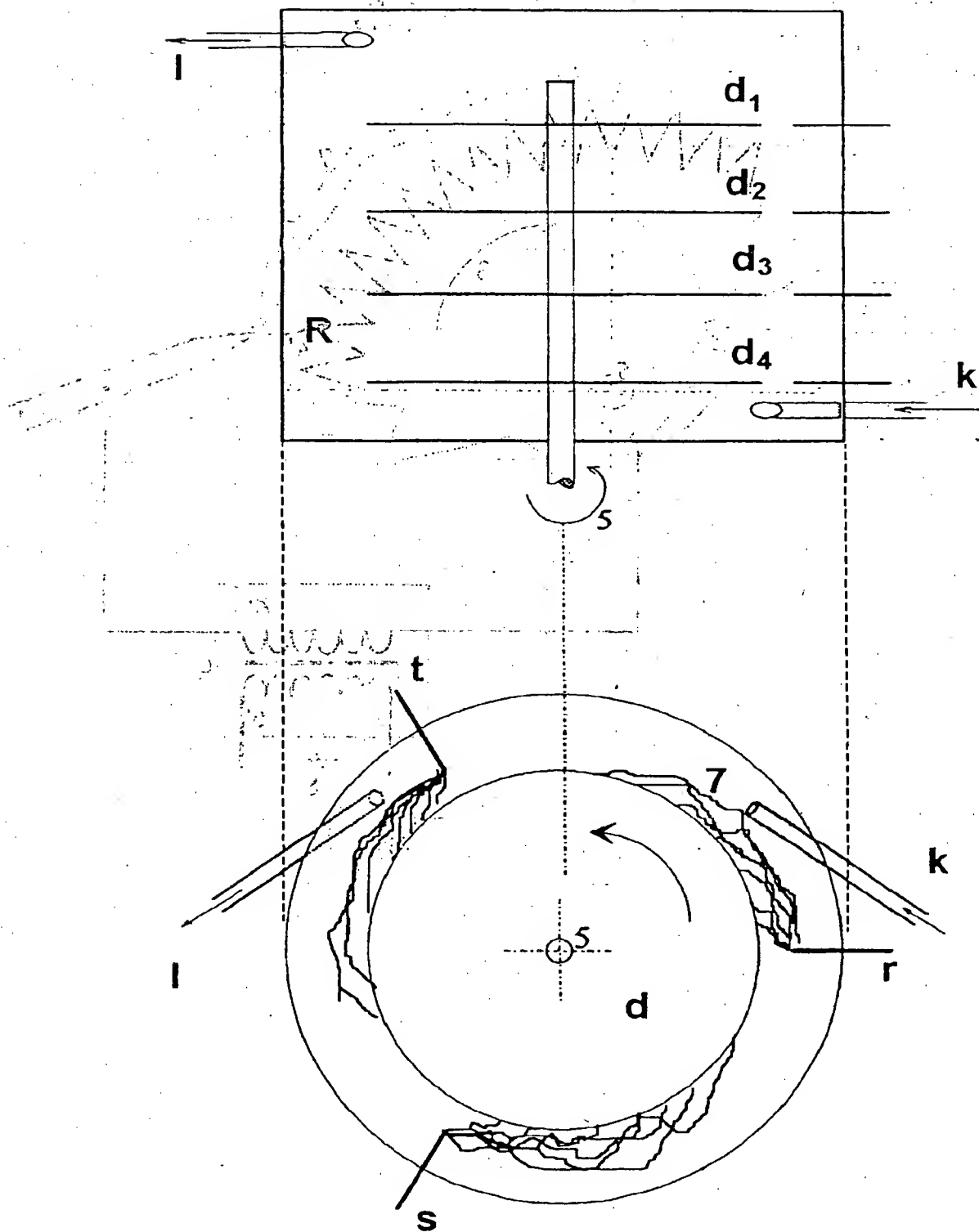
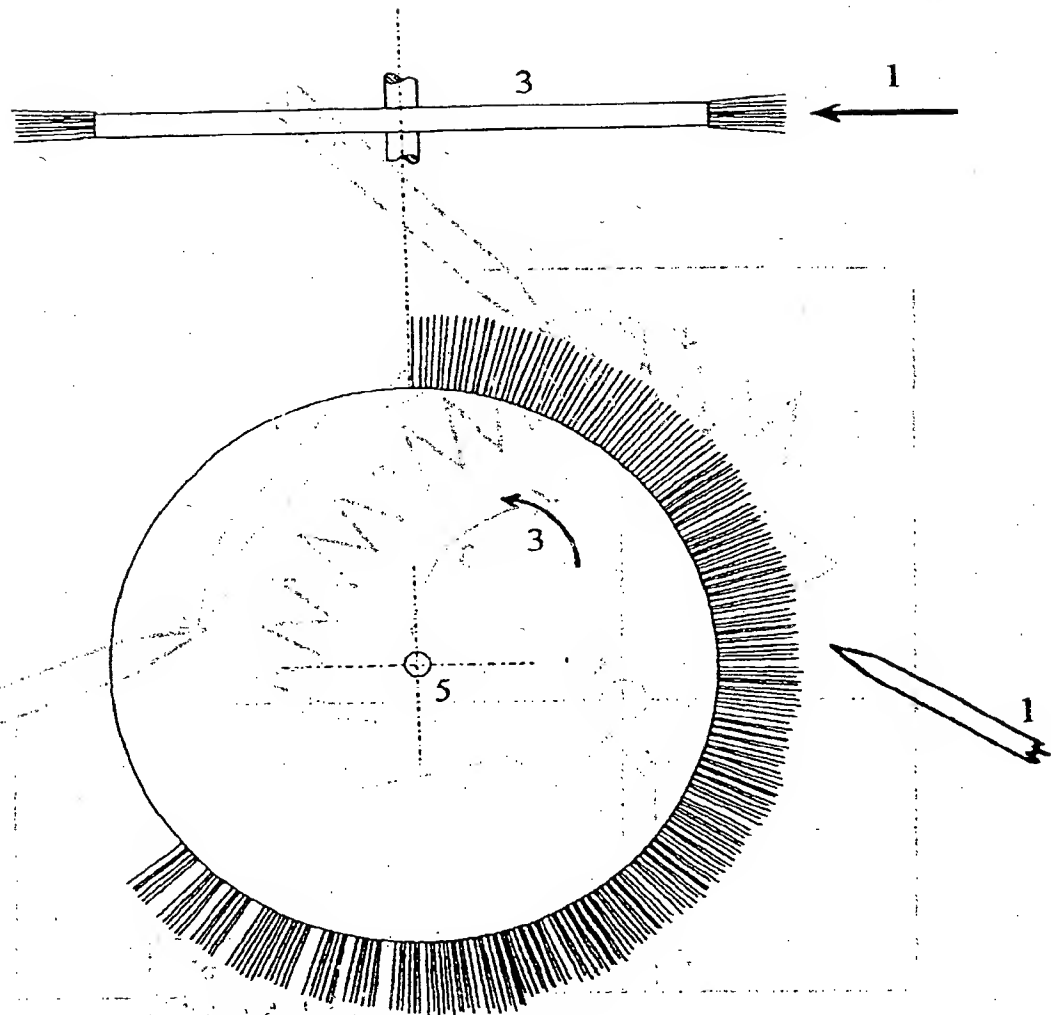


Fig. 2

3/5

**Fig. 3**

4/5

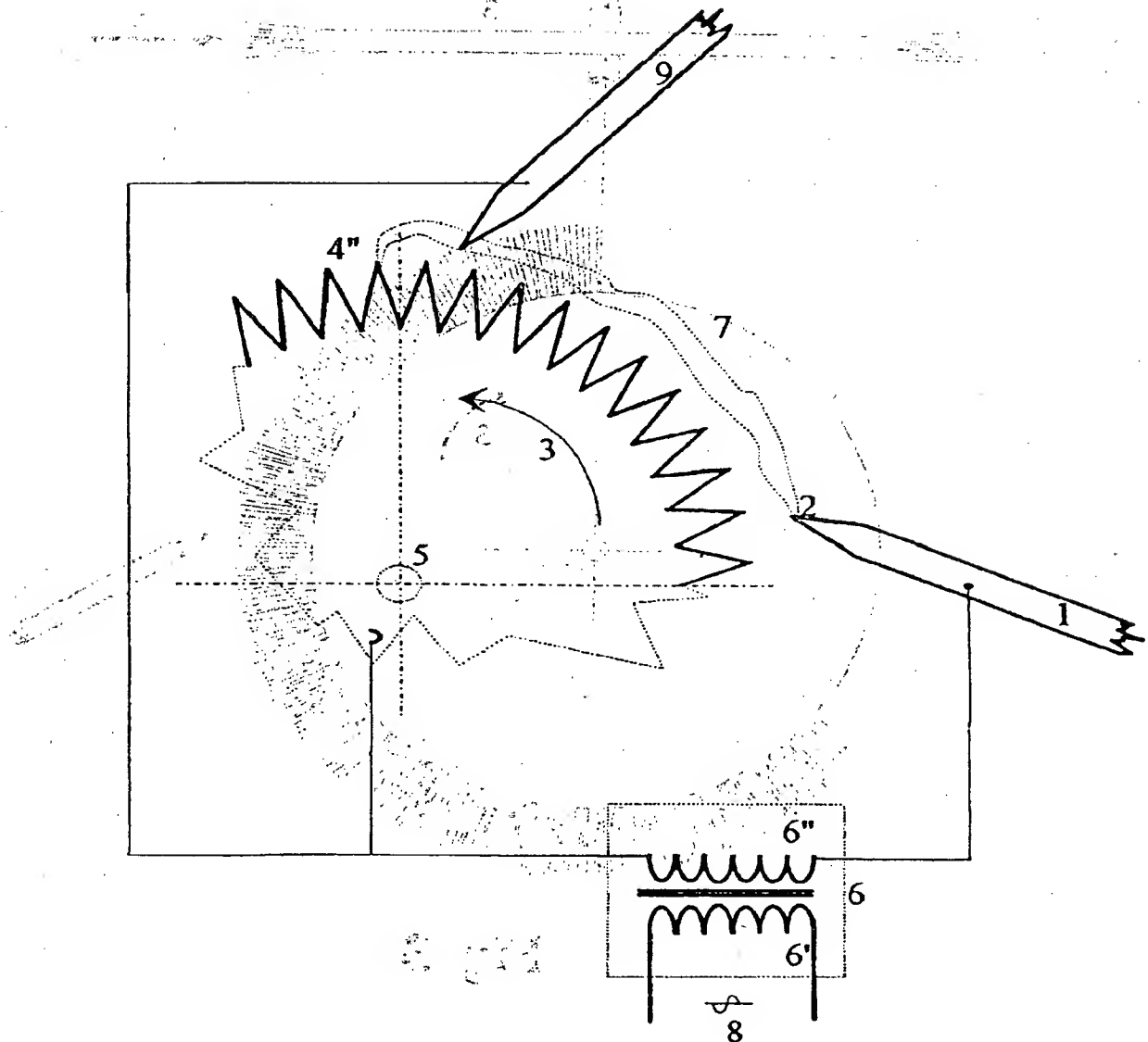


Fig. 4

5/5

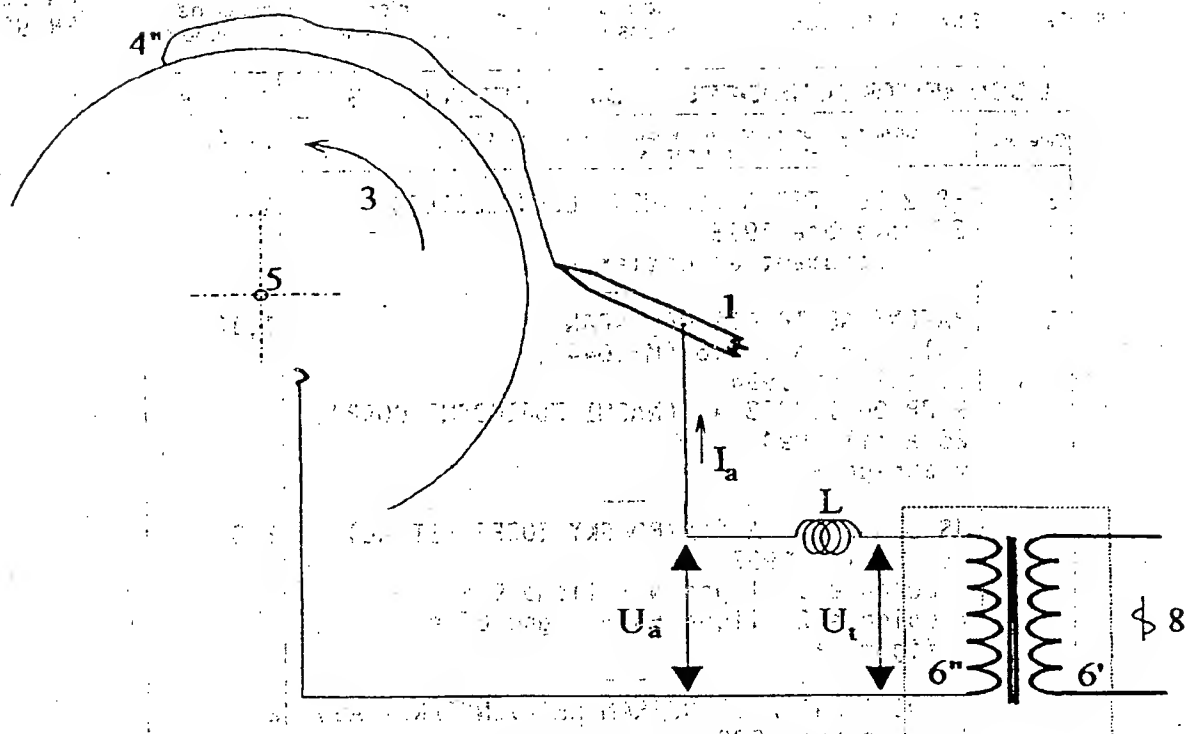


Fig. 5a

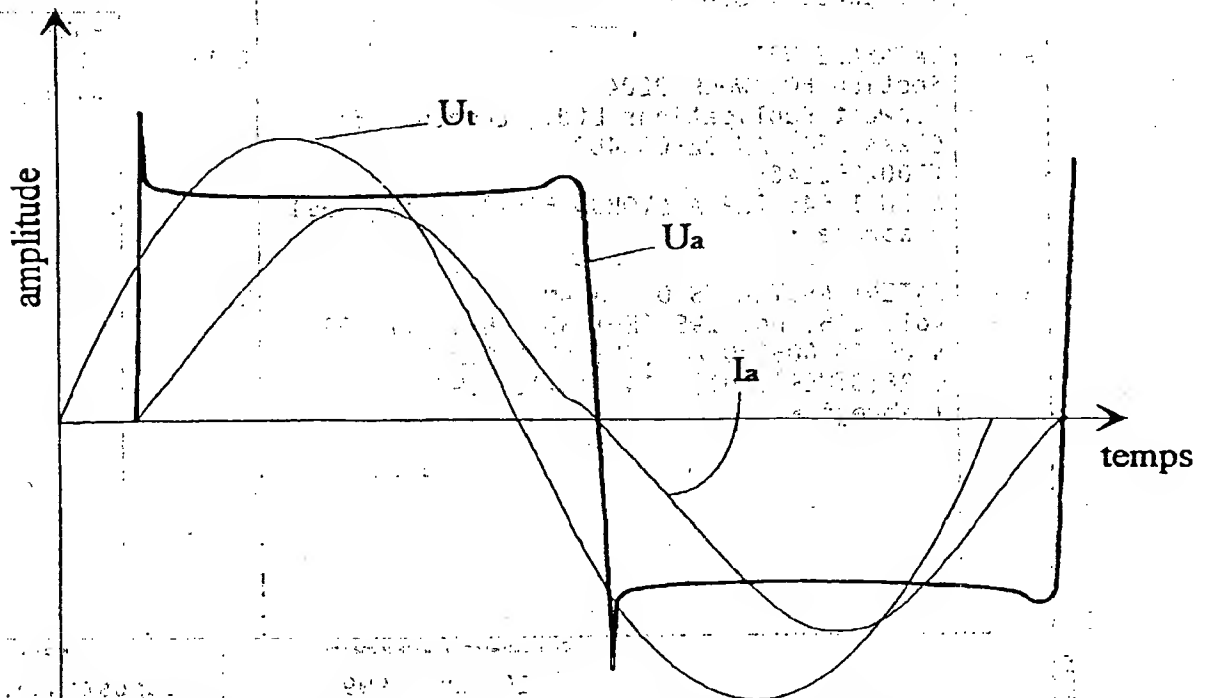


Fig. 5b

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

etabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 566300
FR 9802940

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
E	FR 2 763 778 A (SUNNEN TECHNOLOGIES) 27 novembre 1998 * le document en entier *	1, 2
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 396 (M-1644), 25 juillet 1994 & JP 06 114733 A (NACHI FUJIKOSHI CORP), 26 avril 1994 * abrégé *	1, 12
A	US 5 603 893 A (YAMPOLSKY IOSEF ET AL) 18 février 1997 * colonne 1, ligne 4 - ligne 9 * * colonne 2, ligne 54 - ligne 67 * * figure *	2, 3
A	WO 90 13392 A (TUNGSRAM RESZVENYTARSASAG) 15 novembre 1990 * page 6, ligne 19 - ligne 23 * * page 8, ligne 4 - ligne 18 * * figures 1, 3, 4 *	2
A	DATABASE WPI Section PQ, Week 9204 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class P54, AN 92-031482 XP002052246 & SU 1 646 729 A (VORON POLY), 7 mai 1991 * abrégé *	2, 12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 195 (E-1533), 5 avril 1994 & JP 06 005250 A (ISE ELECTRONICS CORP; OTHERS: 01), 14 janvier 1994 * abrégé *	2
-/-		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
10 mars 1999		Capostagno, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 03.92 (P04C13)

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 566300
FR 9802940

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 733 609 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 25 septembre 1996 * page 1, ligne 3 - ligne 4 * * page 1, ligne 27 - ligne 54 * * page 3, ligne 7 - ligne 9 *	3-5
A	FR 2 717 403 A (CZERNICHOWSKI ALBIN) 22 septembre 1995 * page 2, ligne 28 - page 3, ligne 13 *	6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8306 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D22, AN 83-14241K XP002094522 & SU 916 898 B (KIEV ENG CONS INST) , 5 avril 1982 * abrégé *	7
A	US 5 211 923 A (HARKNESS JOHN B L ET AL) 18 mai 1993 * colonne 2, ligne 45 - ligne 51 * * colonne 3, ligne 33 - ligne 62 *	8
D,A	FR 2 620 436 A (BP FRANCE) 17 mars 1989 * abrégé *	8
D,A	FR 2 709 748 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17 mars 1995 * abrégé *	9
-/-		
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
10 mars 1999		Capostagno, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C13)

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2775864

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

FA 566300

FR 9802940

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Révisions concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7719 Derwent Publications Ltd., London, GB. Class E36, AN 77-33291Y XP002094523 & JP 50 101274 A (HITACHI SHIP & ENG CO LTD), 11 août 1975 * abrégé *	11	
A	US 4 710 363 A (FRUEHBUS HEINRICH) 1 décembre 1987 * colonne 1, ligne 5 - colonne 2, ligne 18 *	11	
A	EP 0 067 744 A (CRICERAM) 22 décembre 1982 * abrégé * * page 1, ligne 24 - ligne 26 * * page 6, ligne 12 - ligne 34 *	10, 12	

DOMAINES TECHNIQUES
RECHERCHES (Int.CL.6)

Date d'achèvement de la recherche

Examineur

1000000000

10 mars 1999

Capostagno, E

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

- X : particulièrement pertinent à lui seul
- Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
- A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
- O : divulgation non-écrite
- P : document intercalaire

- T : théorie ou principe à la base de l'invention
- E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
- D : cité dans la demande
- L : cité pour d'autres raisons
- & : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03 82 (P04C13)

TC
28

10/25/02

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)